ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-Wien, BAUR-Zürich, BENEDICKS-Stockholm, BENNEWITZ-Jena, BILTZ-Hannover, BJERRUM-Kopenhagen, BONHÖFFER-Frankfurt a. M., BORN-Göttingen, BRAUNE-Hannover, BREDIG-Karlsruhe, BRÖNSTED-Kopenhagen, CENTNERSZWER-Warschau, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, COEHN-Göttingen, COHEN-Utrecht, DEBYE-Leipzig, EBERT-Würzburg, EGGERT-Leipzig, EUCKEN-Göttingen, v. EULER-Stockholm, FAJANS-München, FOERSTER-Dresden, FRANCK-Göttingen, FREUNDLICH-Berlin, FRUMKIN-Moskau, FÜRTH-Prag, GERLACH-München, H. GOLDSCHMIDT-Göttingen, V. M. GOLDSCHMIDT-Göttingen, GRIMM-Ludwigshafen, HABER-Berlin, HAHN-Berlin, v. HALBAN-Zürich, HANTZSCH-Dresden, HENRI-Marseille, HERTZ-Berlin, HERZFELD-Baltimore, v. HEVESY-Freiburg i. Br., HINSHELWOOD-Oxford, HUND-Leipzig, HÜTTIG-Prag, JOFFÉ-Leningrad, KALLMANN-Berlin, KOSSEL-Kiel, KRÜGER-Greifswald, LADENBURG-Berlin, LANDÉ-Tübingen, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LONDON-Berlin, LUTHER-Dresden, MARK-Ludwigshafen, MECKE-Bonn, MEITNER-Berlin, MEYER-Ludwigshafen, MITTASCH-Oppau, MOLES-Madrid, NERNST-Berlin, J. und W. NODDACK-Berlin, PANETH-Königsberg, POLANYI-Berlin, RIESENFELD-Berlin, ROTH-Braunschweig, SCHMIDT-Münster, SCHOTTKY-Berlin, SEMENOFF-Leningrad, SIEGBAHN-Upsala, SMEKAL-Halle, SVEDBERG-Upsala, STERN-Hamburg, TAYLOR-Princeton, THIEL-Marburg, TUBANDT-Halle, VOLMER-Berlin, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Danzig, WEGSCHEIDER-Wien, WEIGERT-Leipzig, WINTHER-Kopenhagen und anderen Fachgenossen

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

155. BAND, 2. HEFT

MIT 22 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1931 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Juli 1931

Printed in Germany

Z. physikal. Ch. (A)

Inhalt.

Seite

H. Hammerschmid und *E. Lange*, Über Solvatationsenergie und Verteilungskoeffizienten. Eine Erwiderung auf einige Arbeiten von Karl Fredenhagen über elektrolytische Lösungskräfte. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 27. 4. 31) 85

Ernst Jenckel, Über die Dissoziationswärme des Sauerstoffs, bestimmt aus dem Wärmeleitvermögen. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 12. 5. 31) 100

Lidia Lepin, Über die Adsorption von aliphatischen Säuren an „gasfreier" Kohle. (Eingegangen am 23. 3. 31) 109

Michael Dubinin, Die Porosität der Kohle und die zur Erreichung des Adsorptionsgleichgewichts erforderliche Zeitdauer. (Eingegangen am 15. 4. 31) 110

Erik Liebreich, Die Bedeutung der Wasserstoffaufnahme beim Lösungsvorgang des Eisens. (Mit 12 Figuren im Text.) (Eingegangen am 27. 4. 31) . 123

A. Smits, *E. L. Swart*, *P. Bruin* und *W. M. Mazee*, Untersuchungen über den Einfluss intensiver Trocknung auf die Einstellung des inneren Gleichgewichts. II. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 15. 4. 31) . . 143

Bücherschau.

Guy Barr, A Monograph of Viscometry 156

R. W. Goranson, Thermodynamic Relations in multi-component Systems 156

Karl K. Darrow, Elementare Einführung in die physikalische Statistik, insbesondere in die Theorie des metallischen Zustands 157

Wo. Ostwald, Kolloidwissenschaft, Elektrotechnik und heterogene Katalyse 158

Wo. Ostwald, VII. Verhandlungsbericht der Kolloid-Gesellschaft, Organische Chemie und Kolloidchemie, Sonderheft der Kolloidzeitschrift, Band 53, Heft 1 159

Hermann Gessner, Die Schlämmanalyse. Kolloidforschung in Einzeldarstellungen. Band 10 . 159

L. Pincussen, Photobiologie. Grundlagen — Ergebnisse — Ausblicke 160

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

B. Iliin, Irreversible Prozesse in kolloidalen Systemen und Theorie der Sorptionshysteresis. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 24. 4. 31.)

A. E. Brodsky und *J. M. Scherschewer*, Die interferometrische Bestimmung der Brechungsindices verdünnter Lösungen. (Eingegangen am 2. 5. 31.)

B. Iliin, Adsorption und Oberflächenenergie an der Trennungsgrenze verschiedener Phasen. III. Zur Kritik der Theorien der Umkehrung von Adsorptionsreihen in Lösungen. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 7. 5. 31.)

I. Lifschitz und *M. Reggiani*, Untersuchungen über den Becquerel-Effekt. IV. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 8. 6. 31.)

Herman A. Liebhafsky, Über die Hydrolyse des Jods. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 25. 3. 31.)

F. O. Koenig, Bemerkung zur Frage des Depolarisationsstromes im Kapillarelektrometer. (Eingegangen am 10. 6. 31.)

M. Volmer, Zur Theorie der lyophilen Kolloide. II. (Eingegangen am 10. 6. 31.)

B. N. Ghosh, Membranpotential und Adsorption von Wasserstoffionen durch Gelatine und Albumin. (Eingegangen am 1. 6. 31.)

A. Sieverts, Die Absorption von Stickstoff durch Eisen. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 13. 6. 31.)

A. Sieverts und *H. Hagen*, Bemerkung zu dem System Eisen—Wasserstoff. (Eingegangen am 13. 6. 31.)

M. Centnerszwer und *M. Straumanis*, Lösungsgeschwindigkeit einiger Zink-Silberlegierungen in Säuren. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 15. 6 31.)

A. Smakula und *A. Wassermann*, Die Ultraviolettabsorption der geometrisch isomeren Stilbene und Zimtsäuren. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 6. 31.)

Fortsetzung auf der 3. Umschlagseite

Über Solvatationsenergie und Verteilungskoeffizienten.

Eine Erwiderung auf einige Arbeiten von Karl Fredenhagen über elektrolytische Lösungskräfte.

Von

H. Hammerschmid und E. Lange.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 4. 31.)

Im Rahmen einer Stellungnahme zu Arbeiten von K. Fredenhagen über die Natur der Lösungskräfte wird unter Aufrechterhaltung des thermodynamischen Begriffs der Solvatationsenergie auf den Näherungscharakter des atomtheoretischen Bildes hingewiesen und eine Fredenhagensche Bemerkung zu früheren Aussagen von Lange und Miscenko als unbegründet erklärt. Nach einem Überblick über die bekannten Verteilungskoeffizienten für neutrale und für geladene Lösungskomponenten folgt eine kritische Diskussion der Fredenhagenschen Verteilungszahlen im allgemeinen und an Hand des hierfür angegebenen Zahlenmaterials im besonderen. Auf Grund dieser Kritik wird auch erläutert, inwieweit die Fredenhagenschen Anwendungsbeispiele eine teilweise formale Richtigkeit aufweisen, ohne dass damit ein Beweis für die Zweckmässigkeit seiner P-Werte, besonders im Hinblick auf etwaige neue Aussagen über die Natur der Lösungskräfte, erbracht wäre. Die wichtigsten Bedenken sind am Schluss der Arbeit zusammengefasst.

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit[1]) fasst K. Fredenhagen das Ergebnis einer Reihe von früheren Arbeiten über elektrolytische Lösungskräfte zusammen, in denen er zum Teil auf Grund experimenteller Daten mit Recht gegen die rein „elektrostatische“ Auffassung der elektrolytischen Lösungskräfte Bedenken erhebt. Anschliessend fasst er dann auch seine seit mehreren Jahren vorgeschlagene Auffassung über die in Elektrolytlösungen massgebenden Lösungskräfte zusammen, die sich in mancher Hinsicht von den sonst üblichen Anschauungen unterscheidet. Gewisse Bedenken dürften sich aber gegen die von ihm in diesem Zusammenhang eingeführten Verteilungszahlen P erheben lassen, worauf im folgenden etwas ausführlicher eingegangen werden wird. Wir glauben, damit einem von Fredenhagen selbst zum Ausdruck gebrachten Wunsch nach einer Diskussion zu entsprechen.

[1]) K. Fredenhagen, Z. physikal. Ch. (A) **152**, 321. 1931. Z. Elektrochem. **37**, 257. 1931, daselbst frühere Literatur.

1. Zur Fredenhagenschen Kritik der solvatisierten Gasionen.

Was zunächst die mit der ersteren Frage zusammenhängende Kritik FREDENHAGENS an der Auffassung der gelösten Ionen als solvatisierte Gasionen anbelangt, so geht aus seinen Darlegungen hervor, dass er damit die spezielle Form meint, die z. B. der BORNschen rein elektrostatischen Näherungsformel[1]) für die Solvatationsenergie zugrunde liegt. Demgegenüber versteht man in der Literatur unter dem allgemeinen Begriff der Solvatationsenergie diejenige, die nach K. FAJANS[2]) beim Übergang eines gasförmigen Ions in eine Lösung auftritt, unabhängig von irgendeiner atomtheoretischen Deutung, wie man ja solche thermodynamische Energiegrössen für jeden beliebigen definierten Vorgang festlegen kann. Dieser Standpunkt ist z. B. auch von E. LANGE und K. P. MIŠČENKO in ihrer Arbeit „Zur Thermodynamik der Ionensolvatation“[3]) eindeutig eingenommen worden, wo zugleich die wichtigen Komplikationen durch rein elektrische Zusatzglieder (ψ, χ) erörtert worden sind. Es hat wohl kein Zweifel darüber bestanden, und wird auch in einer in Vorbereitung befindlichen Arbeit von FAJANS[4]) nochmals zusammenfassend erläutert werden, dass die näherungsweise Veranschaulichung des Zustands der solvatisierten Ionen nach FAJANS[5]) und die überschlagsmässige Berechnung der Solvatationsenergie nach M. BORN noch nicht streng die thermodynamische Grösse der Solvatationsenergie erfasst, sondern dass damit, wie BORN zeigte, nur die richtige Grössenordnung gegeben ist und in Wirklichkeit noch Zusatzeffekte, z. B. durch Polarisation, eventuell auch durch „chemische“ Bindung von einem (oder mehreren) der umgebenden H_2O-Moleküle an das Ion hinzukommen. Dies ist z. B. auch von LANGE und MIŠČENKO (Nr. 25, S. 9) zum Ausdruck gebracht worden, wonach „eine genaue quantitative Berechnung heute noch nicht möglich sei“. Es erscheint demnach offenbar nur auf Grund einer Verwechslung des allgemeineren thermodynamischen Begriffs mit dem speziellen atomtheoretischen Bild der Ionensolvatation durch FREDENHAGEN verständlich, wenn letzterer gegenüber LANGE und MIŠČENKO den Vorwurf erhebt[6]), „dass sie vielmehr unverändert die Anschauung vertreten, die Lösungsionen seien

[1]) M. BORN, Z. Physik **1**, 45. 1920. [2]) K. FAJANS, Verh. Dtsch. physikal. Ges. **21**, 539. 1919. [3]) E. LANGE und K. P. MIŠČENKO, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 1. 1930. Nr. 25. [4]) K. FAJANS, Z. physikal. Ch. (A) 1931. [5]) K. FAJANS, Naturw. **9**, 729. 1921. [6]) Loc. cit., S. 332.

solvatisierte Gasionen". Es ist ferner wohl unbegründet, wenn FREDENHAGEN angibt, dass LANGE und MIŠČENKO nicht auf diesen Näherungscharakter hingewiesen hätten.

FREDENHAGEN stützt sich in seiner Kritik zum Teil auf Schwierigkeiten, die sich aus der rein elektrostatischen Auffassung des Ionisations- und Lösungsprozesses ergeben. Da man die spezifische Natur dieser Vorgänge an Hand von energetischen Kreisprozessen allein schon wegen der Spezifität der Ionisations- und der Solvatationsenergie des gasförmigen Salzmoleküls verstehen könnte, eine Entscheidung zwischen der rein elektrostatischen und einer komplizierteren Natur der Solvatation der Ionen auf Grund der Abstufung des elektrolytischen Dissoziationsvermögens oder Löslichkeitsvermögens also nicht möglich ist, möge hier auf diesen Punkt nicht weiter eingegangen werden.

Dass aber andererseits die Kräfte zwischen nicht unmittelbar benachbarten gelösten Ionen doch mit befriedigender Annäherung nach dem COULOMBschen Gesetz und unter Benutzung der DK des Lösungsmittels dargestellt werden können, dürfte aus den Untersuchungen sehr verdünnter Lösungen starker Elektrolyte hervorgehen[1]), wonach die experimentellen Befunde dem DEBYEschen Grenzgesetz in vielen Fällen mit einiger Annäherung entsprechen. Diese Fragen werden in einer späteren Arbeit näher berührt werden[2]).

2. Übersicht über die üblichen Verteilungskoeffizienten.

Dagegen sei im folgenden etwas ausführlicher auf einige Bedenken eingegangen, die sich gegen die von FREDENHAGEN vorgeschlagene Theorie erheben lassen, insbesondere gegen seine mit thermodynamischen Gedankengängen in Zusammenhang gebrachten „Verteilungszahlen P". Um ein klares Urteil hierüber zu bekommen, mögen der Vollständigkeit und der Vergleichsmöglichkeit wegen zunächst die üblichen Verteilungskoeffizienten sowohl für elektroneutrale als auch für elektrolytische Dissoziationsprodukte zusammengestellt werden.

[1]) Vgl. z. B. H. ULICH und E. J. BIRR, Z. angew. Ch. **41**, 443, 467, 1075, 1141. 1928. Ferner E. LANGE und H. STREECK, Z. physikal. Ch. (A) **152**, 1. 1931.
[2]) Vortrag auf der Bunsentagung 1931. E. LANGE und H. STREECK, Z. Elektrochem. 1931.

a) Elektroneutrale Dissoziation im Zweiphasensystem.

Für ein rein elektroneutrales System, wie es schematisch in Fig. 1 dar-

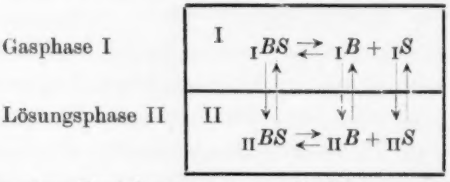


Fig. 1. Schema eines Zweiphasensystems mit elektroneutraler Dissoziation.

gestellt ist, gelten bekanntlich die Gleichgewichtsbedingungen[1]):

$$\begin{array}{ccccc} {}_{I}\mu_{BS} & = & {}_{I}\mu_{B} & + & {}_{I}\mu_{S} \\ \| & & \| & & \| \\ {}_{II}\mu_{BS} & = & {}_{II}\mu_{B} & + & {}_{II}\mu_{S} \end{array} \qquad (1)$$

Falls beide Phasen in bezug auf B, S und BS ideal verdünnt sind, lassen sich die μ-Werte in üblicher Weise entsprechend der Gleichung $\mu = \mu + RT \ln c$ aufteilen, woraus man die Verteilungskoeffizienten L_{BS}, L_B und L_S definitions-

$$\left.\begin{aligned} {}_{I}\mu_{BS} - {}_{II}\mu_{BS} &= RT \ln \frac{{}_{II}c_{BS}}{{}_{I}c_{BS}} = RT \ln L_{BS} \\ {}_{I}\mu_{B} - {}_{II}\mu_{B} &= RT \ln \frac{{}_{II}c_{B}}{{}_{I}c_{B}} = RT \ln L_{B} \\ {}_{I}\mu_{S} - {}_{II}\mu_{S} &= RT \ln \frac{{}_{II}c_{S}}{{}_{I}c_{S}} = RT \ln L_{S} \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

mässig (2) erhält. Diese stellen, wie ohne weiteres ersichtlich, ein unmittelbares Mass für den Unterschied ${}_{I}\mu - {}_{II}\mu$ der chemischen Normalpotentiale, d. h. für die z. B. auf ${}_{I}c_{BS} = {}_{II}c_{BS} = 1$ bezogenen freien Übergangsenergien des betreffenden elektroneutralen Teilchens BS dar, die also, ganz unabhängig von den jeweiligen Absolutkonzentrationen und von der Einstellung des Gleichgewichts, die Wechselbeziehungen zwischen gelöstem Stoff und den beiden reinen „Lösungsmitteln" in I und II charakterisieren und angeben, um wieviel die Konzentration der betreffenden Teilchen in Phase II grösser sein muss als in Phase I, damit zwischen beiden Phasen bezüglich dieser Teilchen Verteilungsgleichgewicht besteht.

Natürlich sind die L-Werte vollkommen unabhängig davon, ob zwischen den beiden Phasen I und II aus irgendeinem anderen Grunde eine elektrische Potentialdifferenz ${}_{I}\varphi - {}_{II}\varphi$ besteht oder nicht, und welche Grösse sie eventuell hat. Sie sind allerdings aus dem sich im Gleichgewicht einstellenden experimentellen Konzentrationsverhältnis $\frac{{}_{II}c_{BS}}{{}_{I}c_{BS}}$ erhältlich. Unter Benutzung der Dissoziationskonstanten

$${}_{I}K = \frac{{}_{I}c_{B} \cdot {}_{I}c_{S}}{{}_{I}c_{BS}} \quad \text{und} \quad {}_{II}K = \frac{{}_{II}c_{B} \cdot {}_{II}c_{S}}{{}_{II}c_{BS}} \qquad (3)$$

[1]) Die hier verwendeten Begriffe und Bezeichnungen entsprechen dem bei Lange und Miščenko angewandten System. Daselbst Angaben über weitere zugrunde liegende Literatur.

erhält man ohne weiteres, im Einklang mit der von FREDENHAGEN für diesen Fall angegebenen Formel (10)[1]),

$$L_B \cdot L_S = \frac{{}^{II}c_B \cdot {}^{II}c_S}{{}^{I}c_B \cdot {}^{I}c_S} = \frac{{}^{II}K}{{}^{I}K} \cdot \frac{{}^{II}c_{BS}}{{}^{I}c_{BS}} = \frac{{}^{II}K}{{}^{I}K} \cdot L_{BS}. \tag{4}$$

3) Elektrolytische Dissoziation im Zweiphasensystem.

Etwas komplizierter liegen die Verhältnisse, wenn die Molekülart BS in beiden Phasen I und II elektrolytisch in Kationen B^+ und Anionen S^- dissoziiert ist (Fig. 2) ($z_{B^+} = -z_{S^-} = z$).

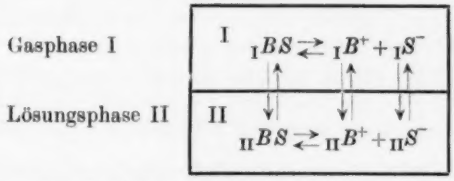


Fig. 2. Schema eines Zweiphasensystems mit elektrolytischer Dissoziation.

Nach Einstellung des Gleichgewichts

$$\left.\begin{array}{lll} {}^{I}\mu_{BS} = {}^{I}\eta_{B^+} + {}^{I}\eta_{S^-} & = {}^{I}\mu_{B^+} + {}^{I}\mu_{S^-} \\ \| \quad\quad \| \quad\quad \| & \\ {}^{II}\mu_{BS} = {}^{II}\eta_{B^+} + {}^{II}\eta_{S^-} & = {}^{II}\mu_{B^+} + {}^{II}\mu_{S^-} \end{array}\right\} \tag{5}$$

ergibt sich, wiederum unter der Annahme ideal verdünnter Lösungen, auf Grund der Aufteilungen der elektrochemischen Potentiale η und der chemischen Potentiale μ nach

$$\left.\begin{array}{ll} {}^{I}\eta_{B^+} = {}^{I}\mu_{B^+} + RT \ln {}^{I}c_{B^+} + zF\,{}^{I}\varphi & {}^{II}\eta_{B^+} = {}^{II}\mu_{B^+} + RT \ln {}^{II}c_{B^+} + zF\,{}^{II}\varphi \\ {}^{I}\eta_{S^-} = {}^{I}\mu_{S^-} + RT \ln {}^{I}c_{S^-} - zF\,{}^{I}\varphi & {}^{II}\eta_{S^-} = {}^{II}\mu_{S^-} + RT \ln {}^{II}c_{S^-} - zF\,{}^{II}\varphi \\ {}^{I}\mu_{BS} = {}^{I}\mu_{BS} + RT \ln {}^{I}c_{BS} & {}^{II}\mu_{BS} = {}^{II}\mu_{BS} + RT \ln {}^{II}c_{BS} \end{array}\right\} \tag{6}$$

als Gleichgewichtsbedingungen bezüglich der Konzentrationen

$$\left.\begin{array}{l} RT \ln \dfrac{{}^{II}c_{B^+}}{{}^{I}c_{B^+}} = {}^{I}\mu_{B^+} - {}^{II}\mu_{B^+} + ({}^{I}\varphi - {}^{II}\varphi) z \cdot F = RT \ln k_{B^+} + ({}^{I}\varphi - {}^{II}\varphi) z \cdot F \\ RT \ln \dfrac{{}^{II}c_{S^-}}{{}^{I}c_{S^-}} = {}^{I}\mu_{S^-} - {}^{II}\mu_{S^-} - ({}^{I}\varphi - {}^{II}\varphi) z \cdot F = RT \ln k_{S^-} - ({}^{I}\varphi - {}^{II}\varphi) z \cdot F \end{array}\right\} \tag{7}$$

wobei die k-Werte, in Analogie zu dem obigen elektroneutralen Fall, entsprechend

$$\left.\begin{array}{l} {}^{I}\mu_{B^+} - {}^{II}\mu_{B^+} = RT \ln k_{B^+} \\ {}^{I}\mu_{S^-} - {}^{II}\mu_{S^-} = RT \ln k_{S^-} \end{array}\right\} \tag{8}$$

als Ionenverteilungskoeffizienten definiert sind. Auf Grund von (7) ergibt sich, dass die $\Delta\varphi$-Potentiale nach

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{F} \ln \frac{{}^{II}c_{B^+}}{{}^{I}c_{B^+}} \cdot \frac{1}{k_{B^+}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{k_{S^-} \cdot {}^{I}c_{S^-}}{{}^{II}c_{S^-}} \tag{9}$$

[1]) Loc. cit., S. 354.

mit dem realen Konzentrationsverhältnis und dem k-Wert jeder Ionenart zusammenhängen. $\frac{{}^{II}c_{B^+}}{{}^{I}c_{B^+}}$ und $\frac{{}^{II}c_{S^-}}{{}^{I}c_{S^-}}$ sind also vom jeweiligen $\Delta\varphi$ abhängig.

Nach (7) stellen, sinngemäss wie oben, die Werte k_{B^+} und k_{S^-} ein unmittelbares Mass für die freie Energie dar, die auftritt, wenn die betreffende Ionenart zwischen den beiden Phasen unter Normalbedingungen ${}^{I}c_{B^+} = {}^{II}c_{B^+} = 1$, ${}^{I}c_{S^-} = {}^{II}c_{S^-} = 1$ übergeht und wenn keine elektrische Potentialdifferenz $\Delta\varphi$ zwischen letzteren bestünde. k_{B^+} und k_{S^-} sind also wie im Falle α charakteristisch für die Wechselwirkung zwischen den betreffenden Ionen und dem reinen Lösungsmittel. Nach (7) oder (9) kann man auch sagen, dass z. B. k_{B^+} angibt, um wieviel die Konzentration der Ionen B^+ in Phase II grösser sein muss als die in Phase I, damit oder wenn im Verteilungsgleichgewicht zwischen diesen beiden Phasen die Potentialdifferenz $\Delta\varphi = 0$ herrscht. Wegen des im allgemeinen endlichen $\Delta\varphi$-Wertes sind aber k_{B^+} und k_{S^-} nicht unmittelbar zu entnehmen aus den zwar auch definierten, aber bei variablen Bedingungen mit $\Delta\varphi$ variablen wirklichen Konzentrationsverhältnissen $\frac{{}^{II}c_{B^+}}{{}^{I}c_{B^+}}$ und $\frac{{}^{II}c_{S^-}}{{}^{I}c_{S^-}}$.

Die Produkte der Ionenverteilungskoeffizienten dagegen hängen mit den Produkten der realen Konzentrationsverhältnisse, genau wie im elektroneutralen Fall, nach

$$k_{B^+} \cdot k_{S^-} = \frac{{}^{II}c_{B^+}}{{}^{I}c_{B^+}} \cdot \frac{{}^{II}c_{S^-}}{{}^{I}c_{S^-}} \tag{10}$$

zusammen.

Unter Einbeziehung der entsprechenden elektrolytischen Dissoziationskonstanten

$${}^{I}\varkappa = \frac{{}^{I}c_{B^+} \cdot {}^{I}c_{S^-}}{{}^{I}c_{BS}} \quad \text{und} \quad {}^{II}\varkappa = \frac{{}^{II}c_{B^+} \cdot {}^{II}c_{S^-}}{{}^{II}c_{BS}} \tag{11}$$

folgt, ähnlich wie im elektroneutralen Fall,

$$k_{B^+} \cdot k_{S^-} = \frac{{}^{II}c_{B^+}}{{}^{I}c_{B^+}} \cdot \frac{{}^{II}c_{S^-}}{{}^{I}c_{S^-}} = \frac{{}^{II}\varkappa}{{}^{I}\varkappa} \cdot \frac{{}^{II}c_{BS}}{{}^{I}c_{BS}} = \frac{{}^{II}\varkappa}{{}^{I}\varkappa} \cdot L_{BS}. \tag{12}$$

3. Ableitung und Kritik der Fredenhagenschen Verteilungszahlen.

Im Gegensatz zu dem Vorausgehenden, wo sich die Verteilungskoeffizienten stets auf ein (bei elektrolytischer Dissoziation nur hypothetisches) Konzentrationsverhältnis bzw. auf eine Übergangsenergie derselben Teilchenart zwischen zwei unter Normalbedingungen befindlichen Phasen beziehen, erstrecken sich die Verteilungszahlen $P = \frac{{}^{II}c_{\text{Ion}}}{{}^{I}c_{\text{Atom}}}$ von FREDENHAGEN auf das Konzentrationsverhältnis zweier verschiedener Teilchenarten, indem ${}^{II}c_{\text{Ion}}$ die Konzentration eines Ions in einer Lösung (Phase II) und ${}^{I}c_{\text{Atom}}$ die Konzentration des entsprechenden ungeladenen Atoms in der darüber befindlichen Gasphase I bedeuten. Die für das nebenstehende schematisch charakterisierte System (Fig. 3) geltenden Gleichgewichtsbedingungen lauten:

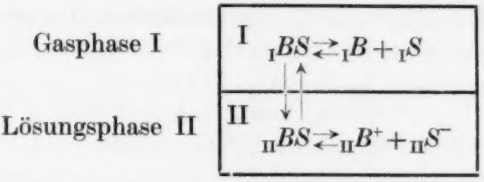


Fig. 3. Schema eines Zweiphasensystems mit teils elektroneutraler, teils elektrolytischer Dissoziation (im Sinne von FREDENHAGEN).

$$\left.\begin{aligned} {}_{I}\mu_{BS} &= {}_{I}\mu_{B} + {}_{I}\mu_{S} \\ {}_{II}\mu_{BS} &= {}_{II}\eta_{B^+} + {}_{II}\eta_{S^-} = {}_{II}\mu_{B^+} + {}_{II}\mu_{S^-} \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Unter der Annahme idealer Verdünnung folgt daraus

$$\left.\begin{aligned} {}_{I}\mu_{BS} + RT\ln {}_{I}c_{BS} &= ({}_{I}\mu_{B} + RT\ln {}_{I}c_{B}) + ({}_{I}\mu_{S} + RT\ln {}_{I}c_{S}) \\ {}_{II}\mu_{BS} + RT\ln {}_{II}c_{BS} &= ({}_{II}\mu_{B^+} + RT\ln {}_{II}c_{B^+} + zF_{II}\varphi) \\ &\quad + ({}_{II}\mu_{S^-} + RT\ln {}_{II}c_{S^-} - zF_{II}\varphi). \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Falls die Konstante der elektroneutralen Dissoziation in Phase I wiederum ${}_{I}K = \dfrac{{}_{I}c_{B}\cdot {}_{I}c_{S}}{{}_{I}c_{BS}}$, die der elektrolytischen Dissoziation in Phase II wieder ${}_{II}\varkappa = \dfrac{{}_{II}c_{B^+}\cdot {}_{II}c_{S^-}}{{}_{II}c_{BS}}$ ist, ergibt sich durch Division die FREDENHAGENsche Gleichung

$$\frac{{}_{II}c_{B^+}\cdot {}_{II}c_{S^-}}{{}_{I}c_{B}\cdot {}_{I}c_{S}} = \frac{{}_{II}\varkappa}{{}_{I}K}\cdot\frac{{}_{II}c_{BS}}{{}_{I}c_{BS}} = \frac{{}_{II}\varkappa}{{}_{I}K}\cdot L_{BS}. \tag{15}$$

Hier führt nun FREDENHAGEN die „elektrolytischen Verteilungszahlen"

$$P_{B} = \frac{{}_{II}c_{B^+}}{{}_{I}c_{B}} \quad \text{und} \quad P_{S} = \frac{{}_{II}c_{S^-}}{{}_{I}c_{S}} \tag{16}$$

definitionsmässig ein. Er erläutert[1]) diese P-Werte derart, dass sie angeben sollen, „um wieviel die Konzentration der Lösungsionen ${}_{II}c$ grösser sein muss als die Konzentration der Gasatome ${}_{I}c$, damit zwischen Gasphase (I) und Flüssigkeitsphase (II) das Potential Null herrscht."

Dieser Erklärung glauben wir in mehrfacher Hinsicht nicht zustimmen zu können.

Es sei nicht bezweifelt, dass sich für ein gegebenes Zweiphasensystem die Konzentrationsverhältnisse $P_{B} = \dfrac{{}_{II}c_{B^+}}{{}_{I}c_{B}}$ und $P_{S} = \dfrac{{}_{II}c_{S^-}}{{}_{I}c_{S}}$

[1]) Loc. cit., S. 360.

unter Umständen zahlenmässig angeben lassen. Da es sich aber hier im Gegensatz zu Fall α) und β) um das Verhältnis k zweier verschiedener Teilchen (Atom in I, Ion in II) handelt, gilt auch im Gleichgewicht ${}_{\mathrm{I}}\mu_B \neq {}_{\mathrm{II}}\eta_{B^+}$. Selbst wenn zufällig einmal im Sinne der FREDENHAGENschen Bedingung ${}^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi = 0$ wäre, wird deshalb doch ${}_{\mathrm{I}}\mu_B \neq {}_{\mathrm{II}}\mu_{B^+}$ und ${}_{\mathrm{I}}\mu_S \neq {}_{\mathrm{II}}\mu_{S^-}$, so dass auch dann nach (13) und (14)

$$RT \ln \frac{{}^{\mathrm{II}}c_{B^+}}{{}^{\mathrm{I}}c_B} \neq {}_{\mathrm{I}}\mu_B - {}_{\mathrm{II}}\mu_{B^+}$$

ist. Es wäre daher mathematisch und physikalisch unrichtig, wenn man — in rein äusserlicher Analogie zu Fall α) und β) — aus (14) entnehmen wollte, dass die P-Werte ein Mass für eine Art „normaler Übergangsenergie" ${}_{\mathrm{I}}\mu_B - {}_{\mathrm{II}}\mu_{B^+}$ wären. Schon aus diesem Grunde erscheint uns überhaupt die Bezeichnung „Verteilungszahlen" missverständlich, da sich diese wie im Fall α) und β) stets auf das Verhältnis von Konzentrationen derselben Teilchen $\left(\frac{{}^{\mathrm{II}}c_{\mathrm{Atom}}}{{}^{\mathrm{I}}c_{\mathrm{Atom}}}, \frac{{}^{\mathrm{II}}c_{\mathrm{Ion}}}{{}^{\mathrm{I}}c_{\mathrm{Ion}}}\right)$ bezieht.

Abgesehen hiervon kann aber auch die in der FREDENHAGENschen Erläuterung auf das Potential zwischen I und II bezogene Bedingung nicht anerkannt werden. In den obigen Gleichgewichtsbedingungen (13) und (14) kommt weder das Potential ${}_{\mathrm{I}}\varphi$ der Phase I noch das Galvanipotential ${}^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi = {}_{\mathrm{I}}\varphi - {}_{\mathrm{II}}\varphi$ vor. Die Dissoziationsgrade in (15), die dem Fall α) entsprechenden Verteilungszahlen der elektroneutralen Moleküle BS für die beiden Phasen I und II (2) und die Konzentrationsverhältnisse (16) sind unabhängig von irgendwelchen elektrischen Feldern zwischen I und II. Hieran ändert sich z. B. gar nichts, wenn etwa auf Grund der Verschiebung eines gleichzeitig zwischen den beiden Phasen bestehenden anderen, wahren Ionenverteilungsgleichgewichts im obigen Sinne ${}^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi$ variiert. Enthält andererseits die Phase I ausschliesslich neutrale Moleküle und ebensolche Dissoziationsprodukte, dann brauchen ${}_{\mathrm{I}}\varphi$ und ${}^{\mathrm{I}}\Delta^{\mathrm{II}}\varphi$ überhaupt keinen definierten Wert zu besitzen; es kann in Phase I unter geeigneten Versuchsbedingungen z. B. ein starkes elektrostatisches Potentialgefälle vorhanden sein.

Eines aber möchten wir aus der FREDENHAGENschen Erläuterung entnehmen: dadurch, dass überhaupt eine Bedingung für eine elektrische Potentialdifferenz zwischen den beiden Phasen erwähnt ist, soll wohl den Verteilungszahlen P von FREDENHAGEN nicht nur bei elektroneutralen Kombinationen von Ionen ein Sinn zugeschrieben werden; denn für solche spielen, selbst bei wahren Ionenverteilungs-

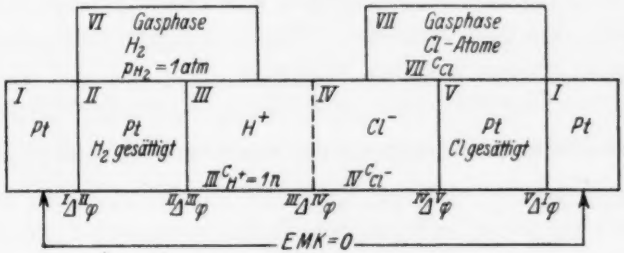
gleichgewichten, wie z. B. bei Fall β) aus Formel (10) hervorgeht, elektrische Glieder wegen der Elektroneutralität überhaupt keine Rolle.

4. Kritik der einzelnen *P*-Werte an Hand der Zahlenbeispiele.

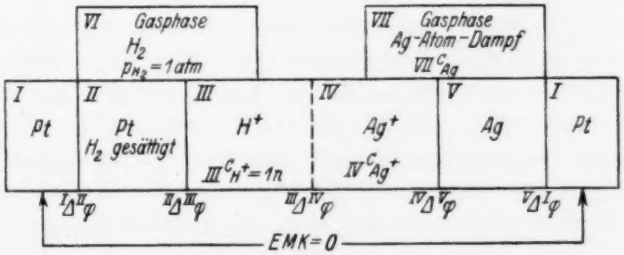
Noch deutlicher werden die Bedenken gegen die FREDENHAGENschen *P*-Werte, wenn man sich klar macht, was die von ihm als Beispiele für *P* in den Tabellen 1 und 1a[1]) angegebenen Zahlenwerte tatsächlich bedeuten. So bezieht sich z. B. der Wert

$$\log P = \log \frac{^{IV}c_{Cl^-}}{^{VII}c_{Cl}} = 45{\cdot}35,$$

der von FREDENHAGEN für das System $Cl \mid Cl^-$ angegeben wird, wie aus der Entwicklung eindeutig hervorgeht, auf die EMK = 0 der



a) *H-Cl*-Kette.



b) *Ag-H*-Kette.

Fig. 4. Schema zweier Ketten zu den FREDENHAGENschen Zahlenbeispielen.

in Fig. 4a schematisch skizzierten galvanischen Kette. Ebenso bedeutet der von FREDENHAGEN für das System $Ag \mid Ag^+$ angegebene Wert

$$\log P = \frac{^{IV}c_{Ag^+}}{^{VII}c_{Ag}} = 32{\cdot}9$$

eine EMK = 0 der Gesamtkette Fig. 4b.

[1]) Loc. cit., S. 358, 359.

Nun erwähnt FREDENHAGEN[1]), dass seine in Volt angegebenen Verteilungszahlen sich auf die als willkürlicher Bezugsnullpunkt gewählte Normalwasserstoffelektrode beziehen, und dass diese Willkür entfällt, wenn zwei seiner Zweiphasensysteme — wie wir sagen möchten: zu einer neuen Kette — kombiniert werden. Sofern damit Aussagen über die EMK von galvanischen Ketten im Sinne von Fig. 4a und 4b gemeint sind, stimmen wir mit FREDENHAGEN überein.

Es kann aber kein Zweifel bestehen — und dies geht wohl auch aus der FREDENHAGENschen Erläuterung zur Definition der P-Werte hervor —, dass der Begriff einer „Verteilungszahl", bei der Ionen eine Rolle spielen, wenn überhaupt, nur mit einer elektrischen Potentialdifferenz zwischen zwei Phasen und nicht mit einer EMK verknüpft werden sollte, und dass sich das Phasengrenzpotential und das — reale oder hypothetische — Konzentrationsverhältnis auf dieselben zwei Phasen beziehen müssen.

Das von FREDENHAGEN angegebene Konzentrationsverhältnis $\frac{^{IV}c_{Ion}}{^{VII}c_{Atom}}$ bezieht sich eindeutig auf die Gasphase (VII) und die Lösungsphase (IV). Dagegen ist es bezüglich der Potentialdifferenz nicht eindeutig, auf welche zwei Phasen sich die FREDENHAGENschen Aussagen evtl. erstrecken könnten. Den zahlenmässigen Konzentrationsverhältnissen und der Erläuterung der P-Werte zufolge ist die Phasengrenze $\overset{IV}{\text{Lösung}}\,|\,\overset{VII}{\text{Gas}}$ gemeint. Auf Grund der von FREDENHAGEN angegebenen Konzentrationsverhältnisse können wir aber wohl etwas über die EMK von Ketten, dagegen nichts über die elektrische Potentialdifferenz zwischen Lösung (IV) und Gasphase (VII) aussagen. Im übrigen wäre, selbst wenn das allein messbare ψ-Potential der Lösungsphase gegenüber der Gasphase experimentell festgestellt und zufällig einmal gleich Null gefunden würde, immer noch das stets anzunehmende unbekannte Oberflächenpotential χ der Lösung zu berücksichtigen.

Angesichts dieser Unbestimmtheit glauben wir somit auch den FREDENHAGENschen Zahlenwerten für $P = \frac{^{IV}c_{Ion}}{^{VII}c_{Atom}}$ nicht den Charakter von Verteilungszahlen, die sich auf das System Lösung | Gas beziehen, zuerkennen zu können.

Nun könnte andererseits den FREDENHAGENschen Darlegungen entnommen werden, dass Aussagen über Relativwerte von Galvani-

[1]) Loc. cit., S. 360.

potentialen der betreffenden Einzelelektroden gemeint sind. Hierzu lässt sich auf Grund der obigen Darlegungen über die EMK-Werte von galvanischen Ketten folgendes sagen. Nach der allgemeinen Beziehung ergibt sich, angewandt auf die Systeme 4a und 4b:

$$\text{EMK} = {}^{\text{I}}\Delta^{\text{II}}\varphi + {}^{\text{II}}\Delta^{\text{III}}\varphi + {}^{\text{III}}\Delta^{\text{IV}}\varphi + {}^{\text{IV}}\Delta^{\text{V}}\varphi + {}^{\text{V}}\Delta^{\text{I}}\varphi . \qquad (17)$$

Dem ist aber ohne weiteres zu entnehmen, dass z. B. für die verschiedenen ${}^{\text{IV}}\Delta^{\text{V}}\varphi$-Werte beliebiger Phasengrenzen selbst bei EMK = 0 einer Kette mit konstanter Bezugselektrode *Pt*, $H_2 \mid H^+$ (d. h. ${}^{\text{I}}\Delta^{\text{II}}\varphi + {}^{\text{II}}\Delta^{\text{III}}\varphi = \text{const.}$) und fehlendem Flüssigkeitspotential (d. h. ${}^{\text{III}}\Delta^{\text{IV}}\varphi = 0$) nur dann Relativwerte angegeben werden können, wenn der ebenfalls von Fall zu Fall verschiedene Wert ${}^{\text{V}}\Delta^{\text{I}}\varphi$ vernachlässigt oder konstant gesetzt werden könnte. Da diese Voraussetzung nach unseren heutigen Kenntnissen nicht zutrifft, sind für die Galvanipotentiale $\overset{\text{IV}}{\text{Lösung}} \mid \overset{\text{V}}{\text{feste Elektrode}}$ der FREDENHAGENschen Einzelsysteme weder vergleichbare, noch Absolutwerte bekannt.

Selbst wenn aber die Galvanipotentiale ${}^{\text{IV}}\Delta^{\text{V}}\varphi$ relativ oder sogar absolut bekannt wären, ist zu beachten, dass die von FREDENHAGEN berechneten Konzentrationsverhältnisse $P = \frac{{}^{\text{IV}}c_{\text{Ion}}}{{}^{\text{VII}}c_{\text{Atom}}}$ sich auf ein anderes Zweiphasensystem, auf die Phasen Gas | Lösung, beziehen.

Nach der bekannten Löslichkeit von Wasserstoff in Metallen (*Pt*, *Pd*) wissen wir, dass die Konzentrationen der löslichen Gase in der Gasphase von denen in der Metallphase ganz verschieden sind, so dass man die von FREDENHAGEN für die Dampfphase angegebenen Konzentrationen der Moleküle oder Atome auch nicht grössenordnungsmässig denen in Phase V gleichsetzen kann. Ausserdem wissen wir z. B. bezüglich der Löslichkeit von Wasserstoff in *Pd*, dass in der Metallphase der Wasserstoff mindestens teilweise im ionisierten Zustand als H^+ vorhanden ist[1]). Das auf die Phasen $\overset{\text{IV}}{\text{Lösung}} \mid \overset{\text{V}}{\text{fest}}$ bezogene Konzentrationsverhältnis $\frac{{}^{\text{IV}}c_{\text{Ion}}}{{}^{\text{V}}c_{\text{Atom}}}$ ist somit sicher anders als die *P*-Werte besagen und tatsächlich unbekannt. Auch für diese Zweiphasensysteme sind wir demnach nicht gleichzeitig über das Konzentrationsverhältnis und die elektrische Potentialdifferenz unterrichtet.

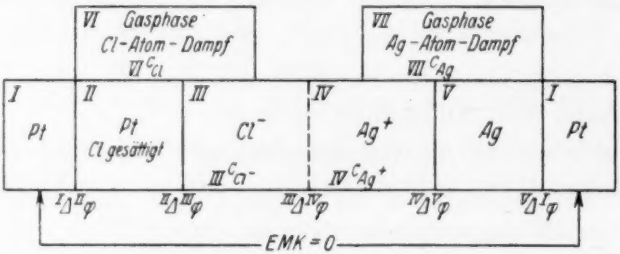
---

[1]) A. COEHN, Z. Physik **62**, 1. 1930.

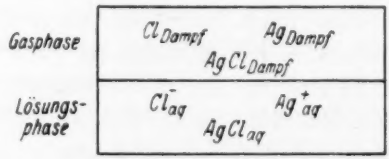
Wir können somit den FREDENHAGENschen P-Werten weder auf Grund der obigen theoretischen Darlegung noch auf Grund seiner Erläuterungen zu den zahlenmässigen Beispielen, auch in Anbetracht seiner einschränkenden Bemerkung, dass es sich nur um relative Zahlen handle, einen physikalischen Sinn als „Verteilungszahlen" zuschreiben.

5. Bemerkungen über die Anwendungsbeispiele der P-Werte.

Nach dieser Diskussion über die Bedeutung der einzelnen von FREDENHAGEN als „Verteilungszahlen" $P = \frac{c_{\text{Ion}}}{c_{\text{Atom}}}$ bezeichneten Konzentrationsverhältnisse seien noch einige Bemerkungen über die



a) *Ag-Cl*-Kette.



b) Zweiphasensystem mit *AgCl*.

Fig. 5. Schema einer Anwendung der FREDENHAGENschen P-Werte.

zahlenmässigen Anwendungsbeispiele[1]) gestattet. Kombiniert man im Sinne der letzteren zwei der FREDENHAGENschen Einzelelektroden, z. B. $Ag \mid Ag^+$ und $Cl \mid Cl^-$ unter willkürlicher Vorgabe der den P-Werten entsprechenden Verhältnissen der Gasatom- bzw. Lösungsionenkonzentration, wonach beide Elektroden gegen die Normalwasserstoffelektrode die EMK = 0 ergaben, dann erhält man eine neue galvanische Kette, die wiederum die EMK = 0 aufweist (Fig. 5a).

[1]) Loc. cit., S. 360ff.

Dieses Ergebnis erhält unter den Umständen besondere Bedeutung, wenn wir annehmen, dass die Phasen III und IV identisch und in III = IV z. B. Cl^- und Ag^+-Ionen enthalten sind. Dann muss wegen EMK = 0 auch die Gasphase VI mit der Gasphase VII im chemischen Gleichgewicht sein, über III = IV also eine gemeinsame Gasphase VI = VII mit *Cl*- und *Ag*-Atomen bestehen (Fig. 5b).

Hierin ist auch die Voraussetzung enthalten, dass in der Gasphase entsprechend der Beziehung $K = \frac{c_{Ag} \cdot c_{Cl}}{c_{AgCl}}$ das neutrale Dissoziationsgleichgewicht eingestellt und eine gewisse Menge *AgCl*-Moleküle, wenigstens thermodynamisch formal berechenbar, enthalten ist, und dass in der Lösungsphase III = IV das entsprechende elektrolytische Dissoziationsgleichgewicht $Ag^+ + Cl^- = AgCl$ mit der Konstanten $\varkappa = \frac{c_{Ag^+} \cdot c_{Cl^-}}{c_{AgCl}}$ eingestellt ist. Wir haben es also mit einem oben unter 3. erwähnten FREDENHAGENschen System zu tun. Gerade auf Grund unserer Darstellung scheint es uns erst verständlich, dass hier, allerdings nur in ideal verdünnten Lösungen, schliesslich wirklich die FREDENHAGENsche Beziehung $\varkappa = K \cdot \frac{P_B \cdot P_S}{L_{BS}}$ formal erfüllt sein muss.

Es kann auch kein Zweifel bestehen, dass man hiernach die Dissoziationskonstante $\varkappa$ in ideal verdünnten Lösungen formal berechnen kann, wenn wirklich alle übrigen Grössen

P_{Ag} d. h. hier $\frac{c_{Ag^+}}{c_{Ag}}$, P_{Cl} d. h. hier $\frac{c_{Cl^-}}{c_{Cl}}$, K_{AgCl} sowie $L_{AgCl} = \frac{{}^{\text{Lösg}}c_{AgCl}}{{}^{\text{Gas}}c_{AgCl}}$

zahlenmässig gegeben sind. Dass aber die praktische Durchführung dieser Bestimmungsmöglichkeit von $\varkappa$ auf Schwierigkeiten stösst, ist z. B. aus der FREDENHAGENschen Darlegung schon daraus zu entnehmen, dass in der Tabelle 2[1]) nur für den einzigen Fall *HCl* ein experimentell bestimmter *L*-Wert angegeben ist. Wir glauben, dass Versuche, über *L*-Werte zahlenmässigen exakten Aufschluss zu erhalten, gewisse Schwierigkeiten bereiten würden.

6. Thermodynamische Schlussbemerkung.

Wichtiger als das letztere scheinen uns aber grundsätzliche Bedenken gegen die FREDENHAGENsche Anschauung, dass man aus der elektroneutralen Dissoziation eines Moleküls in der Gasphase auf die elektrolytische Dissoziation in der Lösung schliessen könne. Dass man

[1]) Loc. cit., S. 362.

die beiden Dissoziationskonstanten unter Benutzung der von FREDENHAGEN verwendeten Konzentrationsverhältnisse P (deren Bedeutung siehe Abschn. 3) miteinander in Beziehung setzen kann, besagt genau nicht mehr, als dass man z. B. die Konstante für die Ionisation des Wasserstoffs $K_1 = \frac{c_H}{c_{H^+} \cdot c_\ominus}$ mit der Konstanten für die Ionisation des Chlors $K_2 = \frac{c_{Cl} \cdot c_\ominus}{c_{Cl^-}}$, der Konstanten der elektroneutralen Dissoziation von HCl $K_3 = \frac{c_H \cdot c_{Cl}}{c_{HCl}}$ und der der elektrolytischen Dissoziation von HCl $K_4 = \frac{c_{H^+} \cdot c_{Cl^-}}{c_{HCl}}$ (alles auf dieselbe Gasphase bezogen) in Verbindung bringen, also etwa K_1 aus K_2 nach $K_1 = \frac{K_3}{K_2 \cdot K_4}$ berechnen kann. Es wird in diesem, der Klarheit wegen absichtlich extrem gewählten Beispiel wohl niemand darüber im Zweifel sein, dass trotzdem K_1 mit K_2 nicht das geringste zu tun hat. Die Beziehung zwischen beiden wird eben nur durch Einführung zweier entsprechend gewählter, anderer, komplizierter Funktionen hergestellt. Man kann diese Aussage vielleicht auch in die Worte kleiden — und in dieser Hinsicht möchten wir uns ganz mit einer Bemerkung von FREDENHAGEN[1]) einverstanden erklären —, dass allein aus thermodynamischen Beziehungen zwischen verschiedenen Energiegrössen, Konzentrationsverhältnissen usw. niemals atomtheoretische Deutungen von chemischen oder Lösungskräften erlangt werden können, sondern dass man höchstens kompliziertere und unübersichtlichere Grössen auf einfachere, atomtheoretisch bekanntere Grössen zurückführen kann. Wir sind nicht der Meinung, dass die FREDENHAGENschen P-Werte solche einfache Grössen darstellen, mittels deren sich Wesentliches über die elektrolytische Dissoziation aussagen lässt.

Zusammenfassung.

a) Die thermodynamisch einwandfreie Definition der Solvatationsenergie der Ionen bezieht sich auf die beim Eintritt eines Ions in eine ideal verdünnte Lösung sich betätigende Bindungsenergie zwischen dem Ion und dem Lösungsmittel.

b) Die hiervon unabhängige, spezielle atomtheoretische Deutung dieser Energie unter Verwendung der DK des Lösungsmittels besitzt gewiss nur Näherungscharakter.

c) Dieser Standpunkt ist auch in der Arbeit von LANGE und MIŠČENKO „Zur Thermodynamik der Ionensolvatation" eingenommen worden, so dass einige dies-

[1]) Loc. cit., S. 355.

bezügliche kritische Bemerkungen von FREDENHAGEN als unbegründet bezeichnet werden.

d) Die Kräfte zwischen nahe benachbarten gelösten Ionen sind sicher weitgehend individuell und nicht nur durch Ionenabstand und DK darstellbar; daher tragen auch Auflösungs- und Ionisationsvermögen individuellen Charakter.

e) Die Kräfte zwischen weiter entfernten gelösten Ionen sind in gewisser Annäherung durch das COULOMBsche Gesetz und die DK darstellbar; daher lassen sich Änderungen der freien und der gesamten Energie beim weiteren Verdünnen sehr verdünnter Lösungen von vollständig dissoziierten Elektrolyten nach dem Grenzgesetz von DEBYE-HÜCKEL näherungsweise wiedergeben.

f) Es wird nicht bezweifelt, dass die von FREDENHAGEN benutzten, für seine Theorie der Lösungskräfte charakteristischen Verhältnisse der realen Konzentrationen $\frac{c_{\text{Ion in Lösung}}}{c_{\text{Atom in der Gasphase}}}$ u. U. von Fall zu Fall angebbare Zahlenwerte besitzen.

g) Da es sich aber hierbei nicht, wie bei den sonst üblichen Verteilungskoeffizienten, um — reale oder definierte — Konzentrationsverhältnisse derselben Teilchen $\left(\frac{c_{\text{Atom}}}{c_{\text{Atom}}}, \frac{c_{\text{Ion}}}{c_{\text{Ion}}}\right)$, sondern um verschiedene Teilchen $\left(\frac{c_{\text{Ion}}}{c_{\text{Atom}}}\right)$ handelt, kann die dafür gebrauchte, schon anderweit festgelegte Bezeichnungsweise „Verteilungszahl" wohl nicht als zweckmässig angesehen werden.

h) Die von FREDENHAGEN angegebenen Zahlenwerte für P besagen nur, dass die EMK gewisser Ketten gleich Null ist.

i) Aus diesen Zahlenwerten lassen sich weder relative noch Absolutwerte für die definierten Galvanipotentiale $\Delta\varphi$ an der Phasengrenze eines elektrochemischen Zweiphasensystems, z. B. Metall | Metallsalzlösung, oder für die meist undefinierten elektrischen Potentialdifferenzen zwischen Lösung und Gasphase entnehmen.

k) Abgesehen hiervon und von den sich auch hieraus ergebenden Bedenken, die P-Werte als Verteilungszahlen zu bezeichnen, die mit Ionenkonzentrationen und Phasengrenzpotentialen in Verbindung gebracht werden sollen, müssen die P-Werte ihrer Definition nach überhaupt unabhängig von den etwa zwischen der Lösung und der Gasphase bestehenden elektrischen Potentialdifferenzen sein.

l) Gerade auf Grund unserer Auffassung von der Bedeutung der P-Werte (Punkt h) erscheint es verständlich, dass ihre Anwendung durch FREDENHAGEN auf Kombinationen vom Typ $Ag\,|\,Ag^+$ und $Cl\,|\,Cl^-$ zur formalen Gültigkeit der Beziehung $\varkappa = K_{AgCl} \cdot \frac{P_{Ag} \cdot P_{Cl}}{L_{AgCl}}$ führt, auf Grund deren man allerdings die elektrolytische Dissoziationskonstante $\varkappa$ nur dann berechnen kann, wenn die anderen Werte K, L_{AgCl}, P_{Ag} und P_{Cl} wirklich bekannt sind und wenn die Lösungen ideal verdünnt sind.

m) Diese thermodynamische Berechnungsmöglichkeit allein besagt aber nichts über tiefere Zusammenhänge von K und $\varkappa$, insbesondere nichts Neues über die Natur der Lösungskräfte, da solche formale Zusammenhänge auch zwischen zwei Grössen bestehen können, die keine innere Beziehung zueinander haben, wenn nur die sonst noch in der Umrechnungsformel vorkommenden, unter Umständen recht komplizierten Grössen entsprechend gewählt sind.

München, Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wiss., Physikal.-chem. Abt.

April 1931.

Über die Dissoziationswärme des Sauerstoffs, bestimmt aus dem Wärmeleitvermögen.

Von

Ernst Jenckel.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 12. 5. 31.)

Es wird der Energieverbrauch eines glühenden NERNST-Stiftes in Sauerstoff und Stickstoff bestimmt. In Sauerstoff beginnt bei etwa 2450° abs. der Energieverbrauch wegen der Dissoziation grösser zu werden wie in Stickstoff. Aus der Differenz des Energieverbrauchs wird die Dissoziationswärme nach NERNST zu etwa 120 kcal berechnet, wobei der Dissoziationsgrad mit Hilfe der chemischen Konstanten ermittelt wird.

Die Berechnung der Dissoziationswärme des Sauerstoffs aus spektroskopischen Daten ergab trotz grosser Messgenauigkeit bislang voneinander sehr abweichende Ergebnisse, da die Berechnung nur mit teilweise geschätzten Werten und auf indirektem Wege durchzuführen war. Wir versuchten daher, die Dissoziationswärme mit einer anderen Methode zu bestimmen, welche darauf beruht, dass das Wärmeleitvermögen eines teilweise dissoziierten Gases abnorm gross ist.

Ausser der normalen Wärmeleitung, welche auf der Übertragung der kinetischen Energie von Molekül zu Molekül beruht, wird im dissoziierten Gas noch zusätzliche Energie übertragen, indem an den heisseren Stellen Moleküle unter Wärmeaufnahme sich spalten, die Spaltprodukte zu den kälteren Stellen diffundieren und dort unter Wärmeabgabe sich wieder vereinigen. Zur Bestimmung von Dissoziationswärmen ist die abnorm grosse Wärmeleitfähigkeit zuerst von NERNST[1]) vorgeschlagen und quantitativ am Beispiel des Stickstofftetroxyds berechnet worden; später wurde sie mit Erfolg von ISNARDI[2]) auf die Dissoziation des Jods und des Wasserstoffs und unabhängig von LANGMUIR[3]) auf die des Wasserstoffs angewandt.

Nach dieser Methode ergab sich die Dissoziationswärme zu etwa 120 kcal, keinesfalls wesentlich weniger.

---

[1]) W. NERNST, Ann. Physik, BOLTZMANN-Festschrift, S. 904. 1904. [2]) T. ISNARDI, Z. Elektrochem. **21**, 405. 1915. [3]) J. LANGMUIR, Z. Elektrochem. **20**, 498. 1914. **23**, 217. 1917. **26**, 197. 1920.

1. Versuchsergebnis.

Wir bestimmten den Energieverbrauch eines glühenden NERNST-Stiftes in Sauerstoff und in Stickstoff bei verschiedenen Temperaturen. Im stationären Zustand wird dem Glühfaden ebensoviel (elektrische) Energie zugeführt, wie ihm durch Wärmeleitung und Strahlung verloren gehen. Da in Sauerstoff und in Stickstoff bei gleicher Temperatur die abgestrahlten Wärmen gleich und die durch normale Wärmeleitung abgeführten Wärmen fast gleich sind[1]) und da eine merkliche Dissoziation des Stickstoffs wegen seiner sehr grossen Dissoziationswärme von 220 kcal[2]) bei den erreichten Temperaturen nicht zu erwarten ist, entspricht die Differenz des Energieverbrauchs in Sauerstoff und Stickstoff dem zusätzlichen, durch Dissoziation bedingten Energietransport. Ein merklicher Energietransport durch gebildetes Ozon ist nicht zu befürchten, da Ozon bei 2000° bis 3000° nur in den Konzentrationen von 10^{-6} bis 10^{-5} Volumproz. entsteht, wie RIESENFELD in einer Überschlagsrechnung zeigte[3]).

In Fig. 1 (obere Hälfte) ist der beobachtete Energieverbrauch in Watt für zwei Glühungen in Sauerstoff und eine Glühung in Stickstoff ein und desselben Glühfadens bei dem Druck von 130 mm *Hg* aufgetragen. In der unteren Hälfte der Fig. 1 sind die Differenzen des Energieverbrauchs beim Glühen in Sauerstoff und in Stickstoff in vergrössertem Massstabe wiedergegeben, während die ausgezogenen Kurven für die beigeschriebenen Dissoziationswärmen berechnet sind (wegen der Berechnung vergleiche weiter unten). Erst bei den höchsten erreichten Temperaturen (um 2500° abs.) beobachteten wir einen geringen zusätzlichen Energieverbrauch, während bei 2300° bis 2400° in Sauerstoff sogar etwas weniger Energie verbraucht wird wie in Stickstoff. Die beobachteten Punkte schliessen sich noch am besten der mit 120 kcal berechneten Kurve an, wenn man den ganz herausfallenden Messpunkt bei 2510° unberücksichtigt lässt. Die Dissoziationswärme des Sauerstoffs kann daher nicht wesentlich kleiner als 120 kcal sein, ein Wert, mit dem auch die letzten Bestimmungen aus optischen Daten übereinstimmen, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

---

[1]) Wir berechneten einen Minderverbrauch in Stickstoff wegen der geringeren Wärmeleitfähigkeit von 1 Watt bei 2000°, von 2 Watt bei 3000°, was völlig in der Fehlergrenze der Beobachtungen liegt. [2]) A. EUCKEN, Lehrbuch der chemischen Physik, S. 879. Leipzig 1930. [3]) E. H. RIESENFELD, Z. anorg. Ch. **133**, 247. 1924.

Die Dissoziationswärme in ein normales und ein angeregtes Atom im ^1D-Zustand ist mit 162 kcal aus der Bandenkonvergenzstelle bekannt. Nachdem kürzlich die Anregungsarbeit des Atoms aus dem Bogenspektrum von FRERICHS[1]) zu 44·7 kcal festgestellt ist, ergibt sich die Dissoziationswärme in normale Atome zu 117·3 kcal, worauf auch FRERICHS hinweist. Dieser Wert dürfte ziemlich sicher sein, da er ausser der Deutung der Konvergenzstelle frei von Annahmen ist. Den gleichen Wert von 118 kcal berechnet KONDRATJEW[2]) aus der Prädissoziation des $NO_2 \rightarrow NO + O^*$ bei 2447 Å, und ähnliche

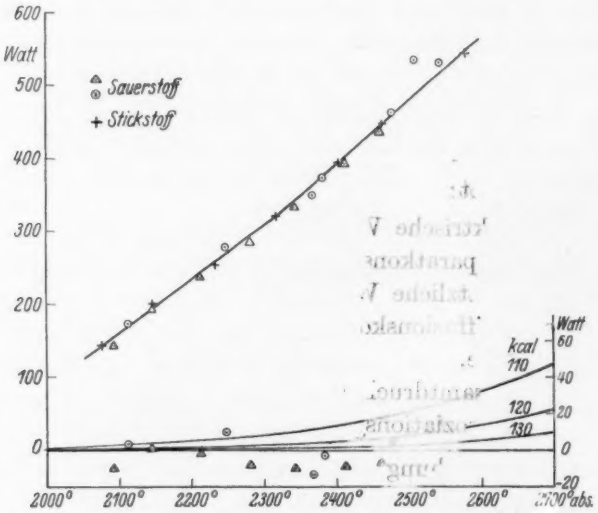


Fig. 1.

Werte aus der Konvergenzstelle des $O_3 \rightarrow O_2^* + O^*$ bei 2700 Å (120 kcal) und des $O_4 \rightarrow O_3 + O^*$ bei 2100 Å (122 kcal).

Abweichend findet MECKE[3]) aus der Prädissoziation des $NO_2 \rightarrow NO + O$ bei 3700 bis 3800 Å die Dissoziationswärme zu 128 kcal und HENRI[4]) aus der des $SO_2 \rightarrow SO + O$ zu 126·4 kcal. Jedoch zeigte HERZBERG[5]), dass die Dissoziationswärmen aus der Prädissoziation zu hoch gefunden werden, wenn die Spaltstücke mit kinetischer Energie auseinanderfliegen.

---

[1]) R. FRERICHS, Physic. Rev. **36**, 398. 1930. [2]) V. KONDRATJEW, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 70. 1930. [3]) R. MECKE, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 108. 1930. [4]) V. HENRI, Nature **125**, 275. 1930. [5]) G. HERZBERG, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 189. 1930.

Aus der Wärmetönung bei der Vereinigung von atomarem Sauerstoff an Palladiumschwarz berechnen COPELAND[1]) und RODEBUSH und TROXEL[2]) die Dissoziationswärme zu 131 kcal.

2. Berechnung.

Die Berechnung des zusätzlichen Energieverbrauchs Q bei verschiedenen Temperaturen, deren Ergebnis in Fig. 1 (untere Hälfte) dargestellt ist, geschah mit Hilfe der von NERNST und ISNARDI[3]) abgeleiteten Formel

$$Q = 4{\cdot}18 \cdot C \cdot \int_{T_1}^{T_2} k_2 \, dT$$

$$= 4{\cdot}18\, C \frac{R \cdot 273}{22420} \int_{T_1}^{T_2} \frac{D \cdot U_v \cdot P}{RT^2} \left(2 + \frac{RT}{U_v} + \frac{U_v}{RT}\right) \frac{\alpha(1-\alpha)}{1+\alpha} dT \text{ Watt.} \quad (1)$$

Hierin bedeute

$4{\cdot}18$ = das elek[illegible] Wärmeäquivalent,
C = eine Ap[illegible]stante,
k_2 = das zusä[illegible] Wärmeleitvermögen,
D = den Di[illegible]oeffizient der Sauerstoffatome in die Molekül[illegible]
P = den Ge[illegible]k in Atmosphären,
α = den Diss[illegible]grad.

Um Q aus Gleich[illegible] (1) für gegebenes U_v bei verschiedenen Temperaturen zu berechnen, müssen der Dissoziationsgrad α und der Diffusionskoeffizient D als Temperaturfunktionen und ferner die Apparatkonstante C bekannt sein, deren Berechnung wie folgt geschah:

1. Für das Gleichgewicht $O + O \rightleftarrows O_2 + U_v$ ergibt sich α aus der Gleichgewichtskonstante K_p

$$\frac{4\alpha^2 \cdot P}{1-\alpha^2} = K_p \qquad \alpha = \sqrt{\frac{K_p}{4P + K_p}}.$$

Die Änderung von K mit der Temperatur wird durch die Reaktionsisochore angegeben:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{U_p}{RT^2},$$

aus der man durch Einsetzen von

[1]) L. C. COPELAND, Physic. Rev. **36**, 1221. 1930. [2]) W. H. RODEBUSH und S. M. TROXEL, J. Am. chem. Soc. **52**, 3467. 1930. [3]) NERNST und ISNARDI, loc. cit.

$$U_p = U_0 + {}^*\sum c_{p_0} \cdot T + \int_0^T {}^*\sum c_s \, dT$$

und Integrieren K_p erhält:

$$\log K_p = -\frac{U_0}{4{\cdot}573 \cdot T} + \frac{{}^*\sum c_{p_0}}{R} \log T + \frac{1}{4{\cdot}573} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T {}^*\sum c_s \, dT + J_k. \quad (2)$$

Hierin sind unbekannt, lassen sich aber berechnen:

U_0 = die Dissoziationswärme beim absoluten Nullpunkt,
c_{p_0} = der temperaturunabhängige Anteil der Molwärme bei konstantem Druck,
c_s = die (temperaturabhängige) Schwingungsmolwärme,
J_k = die Integrationskonstante der Reaktionsisochore.

a) Die Nullpunktswärme U_0 des Sauerstoffs darf der Dissoziationswärme bei hohen Temperaturen U_v gleichgesetzt werden, denn wegen der Zunahme der Schwingungswärme nimmt U_v mit steigender Temperatur zunächst zu, erreicht ein Maximum und nimmt dann wieder ab. U_v ist bei 2000° abs. nur um 30 cal grösser wie U_0, bei 2600° abs. nur um 440 cal kleiner, wie eine besondere Rechnung zeigte, in der für die Schwingungswärme eine Einsteinsche Funktion mit der charakteristischen Temperatur $\Theta = 2540$[1]) eingesetzt wurde.

b) c_{p_0} beträgt für das Atom $\frac{5}{2}R$, für das Molekül $\frac{7}{2}R$; daher ist

$${}^*\sum c_{p_0} = \frac{5}{2}R + \frac{5}{2}R - \frac{7}{2}R = +\frac{3}{2}R.$$

c) c_s lässt sich als Einsteinsche Funktion mit einem Freiheitsgrad und der charakteristischen Temperatur $\Theta = 2540$[1]) darstellen. Der Wert des Doppelintegrals in Gleichung (2) wurde den Landolt-Börnsteinschen Tabellen, Erg.-Bd. I entnommen.

d) J_k setzt sich additiv zusammen aus der wahren chemischen Konstante des Sauerstoffatoms γ_O und der des Moleküls γ_{O_2}

$$J_k = 2\gamma_O - \gamma_{O_2}.$$

Nach Schottky[2]) lässt sich die chemische Konstante eines zweiatomigen Moleküls folgendermassen angeben:

$$\gamma = 36{\cdot}81 + \frac{3}{2}\log M + \log J + \log g - \log s.$$

[1]) A. Eucken und K. v. Lüde, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 413. 1929.
[2]) Schottky, Physikal. Z. **22**, 1. 1921. **23**, 448. 1922.

Für Sauerstoff ist hierin das Molekulargewicht $M = 32$, das Trägheitsmoment des Moleküls $J = 19{\cdot}2 \cdot 10^{-40}$, das Quantengewicht $g = 3$, da das Spektrum des Sauerstoffs im Grundzustand ein Triplett zeigt und die Symmetriezahl $s = 2$ zu setzen, womit man $\gamma_{O_2} = +0{\cdot}530$ erhält[1]).

Für die chemische Konstante des Atoms gilt entsprechend

$$\gamma = -1{\cdot}587 + \frac{3}{2}\log M + \log g,$$

worin $g = 9$ zu setzen ist, da das Quantengewicht des Atoms gleich dem Quadrat desjenigen des Moleküls ist. Man erhält $\gamma_O = +1{\cdot}173$. Daher wird $J_k = 2 \cdot 1{\cdot}173 - 0{\cdot}530 = +1{\cdot}816$.

Setzt man die in den Abschnitten a, b, c und d ermittelten Werte in Gleichung (2) ein, so kann man bei gegebener Dissoziationswärme U_0 die Gleichgewichtskonstante K berechnen. In der folgenden Tabelle sind die so berechneten Werte von K für verschiedene Werte von U_0 in Abhängigkeit von der Temperatur angegeben, ferner der Dissoziationsgrad α bei einem Druck von 130 mm Hg.

T_{abs}	$U_0 = 110$ kcal		$U_0 = 120$ kcal		$U_0 = 130$ kcal	
	K_p	α	K_p	α	K_p	α
1800	$1{\cdot}82 \cdot 10^{-7}$	$5{\cdot}16 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}11 \cdot 10^{-8}$	$1{\cdot}27 \cdot 10^{-4}$	$6{\cdot}76 \cdot 10^{-10}$	$3{\cdot}14 \cdot 10^{-5}$
2000	$4{\cdot}40 \cdot 10^{-6}$	$2{\cdot}54 \cdot 10^{-3}$	$3{\cdot}54 \cdot 10^{-7}$	$7{\cdot}19 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}86 \cdot 10^{-8}$	$2{\cdot}04 \cdot 10^{-4}$
2200	$5{\cdot}97 \cdot 10^{-5}$	$9{\cdot}35 \cdot 10^{-3}$	$6{\cdot}05 \cdot 10^{-6}$	$2{\cdot}97 \cdot 10^{-3}$	$6{\cdot}15 \cdot 10^{-7}$	$9{\cdot}47 \cdot 10^{-4}$
2400	$5{\cdot}29 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}78 \cdot 10^{-2}$	$6{\cdot}49 \cdot 10^{-5}$	$9{\cdot}73 \cdot 10^{-3}$	$7{\cdot}96 \cdot 10^{-6}$	$3{\cdot}41 \cdot 10^{-3}$
2600	$3{\cdot}20 \cdot 10^{-3}$	$6{\cdot}83 \cdot 10^{-2}$	$4{\cdot}84 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}66 \cdot 10^{-2}$	$7{\cdot}00 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}01 \cdot 10^{-2}$
2800	$1{\cdot}30 \cdot 10^{-2}$	$1{\cdot}37 \cdot 10^{-1}$	$2{\cdot}73 \cdot 10^{-3}$	$6{\cdot}30 \cdot 10^{-2}$	$4{\cdot}52 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}57 \cdot 10^{-2}$

Während Isnardi[2]) und Langmuir[3]) bei ihren Versuchen mit Wasserstoff den beobachteten Q, T-Kurven ausser der Dissoziationswärme auch noch den Dissoziationsgrad entnehmen mussten, bestimmt die vorstehende Rechnung den Dissoziationsgrad mit Hilfe der chemischen Konstanten, wodurch die hier versuchte Bestimmung der Dissoziationswärme an Sicherheit gewinnen dürfte.

2. Der Diffusionskoeffizient D wurde nach der von O. E. Meyer[4]) angegebenen Formel berechnet, die für sehr kleine Konzentrationen des atomaren Gases folgende Gestalt annimmt:

$$D_0 = \frac{\Omega_1^2}{8 \cdot N \cdot \sigma^2 \sqrt{\Omega_1^2 + \Omega_2^2}} = 0{\cdot}327 \text{ cm}^2/\text{sec}.$$

[1]) A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik, S. 236. Leipzig 1930. [2]) Isnardi, loc. cit. [3]) Langmuir, loc. cit. [4]) O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase, 2. Aufl., S. 268. Breslau.

Hierin bedeuten:

$\Omega_1 = \Omega_2 \cdot \sqrt{2}$ = die mittlere Geschwindigkeit der Sauerstoffatome bei 273° abs.

$\Omega_2 = 42500$ cm/sec = die mittlere Geschwindigkeit der Sauerstoffmoleküle bei 273° abs.

$N = 2{\cdot}71 \cdot 10^{19}$ = die Anzahl der Moleküle in einem Kubikzentimeter unter 1 Atm. und bei 273° abs.

$\sigma = \frac{1}{2}(\varrho_1 + \varrho_2) = 2{\cdot}63 \cdot 10^{-8}$ cm = den mittleren Durchmesser der Wirkungssphäre.

Der Durchmesser der Wirkungssphäre des Sauerstoffmoleküls $\varrho_2 = 2{\cdot}86 \cdot 10^{-8}$ cm wurde aus der Beziehung[1])

$$\eta = \frac{0{\cdot}3097}{\pi\sqrt{2}} \cdot \frac{m}{\varrho_2^2} \cdot \Omega_2$$

berechnet, worin $\eta = 1{\cdot}91 \cdot 10^{-4} \frac{g}{\text{cm} \cdot \text{sec}}$ die innere Reibung des Sauerstoffs und $m = \frac{32}{6{\cdot}06 \cdot 10^{23}} = 5{\cdot}28 \cdot 10^{-23}\, g$ die Masse eines Moleküls bezeichnen.

Der Durchmesser der Wirkungssphäre des Atoms ϱ_1 beträgt $\varrho_2 \sqrt{\frac{\sqrt{2}}{2}} = 0{\cdot}84\, \varrho_2$, wenn man die innere Reibung η der Atome gleich der der Moleküle annimmt. Letzteres dürfte zutreffen, da die innere Reibung anderer atomarer Gase wie die des Argons $2{\cdot}08 \cdot 10^{-4}$ und des Heliums $1{\cdot}65 \cdot 10^{-4}$ [2]) nicht sehr von der des Sauerstoffs abweichen.

Mit Druck und Temperatur ändert sich D nach der Gleichung[3])

$$D = \frac{D_0}{p}\left(\frac{T}{273}\right)^{1{\cdot}75}.$$

Die wohl genauere SUTHERLANDsche Formel soll hier wegen der Schwierigkeit in der Schätzung ihrer Konstanten nicht benutzt werden.

3. Die Apparatkonstante C beträgt $C = \frac{2\pi l}{\ln \frac{R}{r}}$, wobei l die Länge des in der Achse eines Zylinders befindlichen Glühfadens, R den

[1]) O. E. MEYER, loc. cit., S. 189. [2]) O. E. MEYER, loc. cit., S. 193. [3]) O. E. MEYER, loc. cit., S. 269.

Radius des Zylinders und r den des Glühfadens bedeuten. Diese Gleichung liefert die Theorie der Wärmeleitung[1]). In unserem Fall betrug $l = 5{\cdot}8$ cm, $R = 3{\cdot}60$ cm, $r = 0{\cdot}148$ cm, daher $C = 6{\cdot}63$.

3. Experimentelles.

Als Glühfaden diente ein selbsthergestellter NERNST-Stift aus einer Mischung von 92·5 Gewichtsproz. Zirkondioxyd und 7·5% Yttriumoxyd. Die trockene fein gepulverte Mischung wurde mit wenig dickem Stärkekleister angeteigt und aus einer Düse von 2 mm Durchmesser zu Fäden gepresst. Die lufttrockenen Fäden wurden dann im TAMMANN-Ofen bei der höchsten erreichbaren Temperatur gesintert, wobei für hinreichenden Zutritt von Luft gesorgt werden musste, um Reduktion der Oxyde zu verhindern. Der gesinterte Faden ist mechanisch recht fest und hat seinen Durchmesser auf 1·5 mm verringert. Der Faden erhielt an seinem Ende je eine zylindrische Verdickung von etwa 6 mm Durchmesser und 10 mm Länge, um die ein Platindraht (0·3 mm) zur Stromzuführung gewickelt wurde. Der Glühfaden wurde an seinem oberen Ende vertikal fest aufgehängt, während dem unteren Ende der Strom durch ein Seil aus 0·03 mm starken Platindrähten zugeführt wurde, um dem Faden die nötige Beweglichkeit bei der Wärmeausdehnung zu geben. Der Glühfaden wurde glühend axial in ein weites Glasrohr von 36 mm lichter Weite mit einem Schliff eingesetzt. Da das ZrO_2 langsam sublimierte und sich als dünner Hauch auf der Glaswand niederschlug, erfolgte die Beobachtung des Glühfadens mit dem Pyrometer durch ein 8 mm weites, 3 cm langes mit einem Deckglas verschlossenes Ansatzrohr. Auf dem Deckglas wurde keine Abscheidung von ZrO_2 beobachtet. Das weite Glasrohr nebst Ansatz befand sich zur Kühlung auf 20° bis 30° in einem von Leitungswasser durchflossenen Glasgefäss.

Leider zerbrachen die Glühfäden bei hohen Temperaturen sehr leicht. Es ist uns daher nur einmal in dem oben bezeichneten Versuch trotz häufiger Wiederholungen gelungen, nach dem Glühen in Sauerstoff noch in Stickstoff zu glühen. Gewöhnlich zerbrachen die Fäden schon beim ersten Glühen bei etwa 2400° abs. Der Faden war offenbar nicht durchgeschmolzen, sondern gebrochen, denn nur in unmittelbarer Nähe der Bruchstelle war er durch den entstandenen Lichtbogen geschmolzen und dann glasig erstarrt.

[1]) MÜLLER-POUILLET, Lehrbuch der Physik, Bd. III, 1. Hälfte, S. 897. Braunschweig 1926.

Der Energieverbrauch wurde aus Strom und Spannung an den Enden des Glühfadens berechnet. Der verwandte Sauerstoff und Stickstoff wurde Bomben entnommen.

Die Temperaturmessung geschah mit einem Wärmepyrometer, das mit dem Goldschmelzpunkt (1336° abs.) geeicht war[1]). Der Fehler in der Bestimmung des Heizstromes des Vergleichslämpchens entsprach 2·6° Temperaturfehler. Um das ganze Gesichtsfeld des Pyrometers zu erhellen, was die Einstellung auf gleiche Helligkeit sehr erleichterte, wurde mit einem Linsensystem ein scharfes Bild des glühenden Fadens auf dem Spalt des Pyrometers entworfen. Hierbei vermindert sich die Helligkeit des Gesichtsfeldes nur in dem Masse wie das einfallende Licht durch Absorption und Spiegelung geschwächt wird. Beim Durchgang durch das Linsensystem und die Glas- und Wasserschicht der Apparatur wurde das Licht auf das $0{\cdot}506 \pm 0{\cdot}020$-fache geschwächt, hauptsächlich durch die Spiegelung an sechs Grenzflächen Glas—Luft. Ferner musste das Licht durch ein Rauchglas auf das $0{\cdot}00493 \pm 0{\cdot}00035$fache geschwächt werden. Bei Berücksichtigung aller Fehler kann die ganze Temperaturskala bis zu 35° bei 2500° und 28° bei 2200° verschoben sein.

Bei jeder Temperaturmessung wurden vier bis fünf Pyrometereinstellungen vorgenommen, deren Mittel die Temperatur auf 5° bis 10° genau zu berechnen gestattet.

Zur Umrechnung der gefundenen schwarzen Temperaturen auf wahre Temperaturen benutzten wir die von WIEGAND[2]) angegebenen Werte des Emissionsvermögens, die allerdings stark auch innerhalb eines Fadens schwanken[3]). Bei einem Fehler des Emissionsvermögens von $\pm 0{\cdot}05$ beträgt der Temperaturfehler $\pm 10°$ bei 2500°.

Herrn Prof. A. EUCKEN bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und vielfache Ratschläge zu grossem Dank verpflichtet.

[1]) Vgl. EUCKEN-SUHRMANN, Physikalisch-chemische Praktikumsaufgaben, S. 46. Leipzig 1928. [2]) WIEGAND, Z. Physik **30**, 40. 1924. Vgl. auch GEIGER-SCHEEL, Handb. d. Physik **19**, 42. [3]) Wie uns freundlicherweise Fräulein Dr. H. KOHN, Breslau, mitteilte.

Göttingen, Phys.-chem. Institut der Universität.

Über die Adsorption von aliphatischen Säuren an „gasfreier" Kohle.

Von

Lidie Lepin.

(Eingegangen am 23. 3. 31.)

Es wird die Adsorption von einbasischen homologen Säuren an aktiver Kohle im Hochvakuum studiert. Die Adsorption von den ersten Gliedern der Reihe nimmt mit der Entgasung der Kohle ab, diejenige von den höheren Homologen, die in reinem Zustand durch ein und denselben Wert der totalen Oberflächenenergie charakterisiert werden, bleibt dabei unverändert.

In den letzten Mitteilungen von N. SCHILOW[1]) und seinen Mitarbeitern über die ersten Stadien der Elektrolytadsorption und den chemischen Zustand der aktiven Kohle wurde gezeigt, dass die Kohlenoberfläche keine intakte Oberfläche darstellt, sondern je nach Bedingungen (Sauerstoffdruck, Temperatur der Aktivierung oder nachträgliche Erhitzung der Kohle) von verschiedenen Oberflächenoxyden bedeckt wird.

Diese Oberflächenoxyde, wie auch alle anderen Oberflächenverbindungen, werden dadurch charakterisiert, dass sie weder stöchiometrisch noch phasentheoretisch bestimmt sind; das schliesst aber die Möglichkeit nicht aus, die Art der Valenzbetätigung[2]) oder chemische Eigenschaften dieser Verbindungen und deren Existenzbereich zu definieren.

N. SCHILOW ist es in Gemeinschaft mit K. TSCHMUTOW und E. SCHATUNOWSKAJA gelungen, drei verschiedene Oberflächenoxyde der Kohle zu entdecken und ihre chemische Natur näher zu präzisieren, nämlich: 1. Oxyd A, von schwach basischem Charakter, welches bei Sauerstoffdrucken $\sim 10^{-6}$ bis ~ 2 mm an der Oberfläche der Kohle sich bildet und in diesem Druckbereich bei allen Temperaturen stabil ist. 2. Oxyd B, welches durch stärkere Basizität, als Oxyd A gekennzeichnet ist, aus letzterem bei ~ 2 mm Sauerstoffdruck entsteht und bis zu sehr hohen Drucken stabil ist. 3. Ein saures Oxyd C,

[1]) N. SCHILOW und K. TSCHMUTOW, Z. physikal. Ch. (A) **148**, 233. 1930. N. SCHILOW, E. SCHATUNOWSKAJA und K. TSCHMUTOW, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 211. 1930. (A) **150**, 31. 1930. [2]) M. POLANYI, Z. Elektrochem. **35**, 561. 1929. N. SCHILOW, Koll. Z. **52**, 107. 1930.

welches aus Oxyd B bei Erhitzung der Kohle an der Luft bei 300° bis 700° C sich bildet und bei höheren Temperaturen wieder in Oxyd B übergeht. Es ist (bei $t° < 300°$ C) unter allen Drucken stabil[1]).

Diese Eigenschaften der Oberflächenoxyde wurden durch Studien der Adsorptionsfähigkeit der Kohle gegen Säuren und Alkalien unter verschiedenen Bedingungen festgestellt. Es wird nämlich die Salzsäure viel stärker an dem Oxyd B (gewöhnliche Kohle an der Luft), als an dem Oxyd A (evakuierte Kohle) adsorbiert[2]). Die beiden Oxyde adsorbieren kein Alkali. Dagegen wird die Adsorptionsfähigkeit der Kohle gegen Säuren durch Bildung des Oxyds C herabgesetzt und die Kohle fängt an Alkali zu adsorbieren[3]).

Durch Berührung mit Wasser gehen diese Oberflächenoxyde in die entsprechenden Hydroxyde über unter Bildung an der Oberfläche der Kohle OH'- bzw. $H^{\cdot}$-Ionen, wodurch der elektrokinetische Potentialsprung an der Grenzfläche Kohle—Wasser bestimmt wird[4]).

Nach diesen Tatsachen liegt die Vermutung nahe, dass das erste Stadium der Adsorption von anorganischen Säuren, Basen und Salzen an der Kohle nicht als eine molekulare Adsorption, sondern als ein Ionenaustauschvorgang zu betrachten ist. Je stärker die Dissoziation der entsprechenden Elektrolyten wird, desto grösserer Effekt der Austauschadsorption ist zu erwarten und desto schärfere Differenz soll zwischen den Adsorptionsgrössen für die Kohle bei verschiedenen Bedingungen beobachtet werden. Im Falle der schwachen Elektrolyten (z. B. organischen Säuren) dagegen muss man erwarten, dass die Austauschadsorption weniger ausgesprochen wird, und die Adsorption von solchen Stoffen darf nicht merklich von den äusseren Bedingungen und der Vorgeschichte[5]) der Kohle abhängig sein. M. Dubinin[6]) hat in der Tat gezeigt, dass die Adsorption von Heptylsäure im Gegensatz

[1]) Vermutlich bildet Oxyd C schon eine neue Phase. [2]) Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch mit den Versuchen von Frl. Burstein und A. Frumkin (Z. physikal. Ch. (A) **141**, 158, 219. 1929. (A) **150**, 421. 1930), welche gar keine Adsorption von Salzsäure aus verdünnten Lösungen an evakuierter Kohle gefunden haben. Dieser Widerspruch erklärt sich vermutlich durch verschiedene Aktivität der Ausgangspräparate der aktiven Kohle, mit welchen die Verfasser gearbeitet haben. [3]) Vgl. auch Ogawa, Bioch. Z. **161**, 275. 1925. **172**, 249. 1926. M. Dubinin, Z. physikal. Ch. (A) **140**, 81. 1929. Kruyt und de Kadt, Koll. Z. **47**, 33. 1929. [4]) Kruyt und de Kadt, loc. cit. [5]) Vorausgesetzt, dass bei Erhitzung oder etwaiger Bearbeitung der aktiven Kohle keine weitere Aktivierung oder Desaktivierung (z. B. Graphitbildung) der Kohle stattfindet. [6]) M. Dubinin, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 159. 1930.

zu derjenigen von HCl und H_3PO_4 an der Kohle mit dem Oxyd B oder Oxyd C dieselbe ist.

Diese Vermutung, bezüglich der Oxyde B und A — d. h. Kohle unter gewöhnlichem Druck und im Vakuum — an der homologen Reihe der aliphatischen Säuren zu bestätigen, ist eben der Zweck dieser Arbeit.

Experimentelles.

Die Hochvakuumapparatur, welche wir bei unseren Versuchen benutzt haben, wurde fast in derselben Weise konstruiert, wie es in den Abhandlungen von N. SCHILOW und K. TSCHMUTOW[1]) beschrieben ist. Die Adsorptionsversuche wurden mit demselben Präparat von aschefreier, aus umkristallisiertem Zucker hergestellter Kohle mit grossen Poren[2]), welche auch in den Untersuchungen von N. SCHILOW, E. SCHATUNOWSKAJA und K. TSCHMUTOW[3]) benutzt und bei 900° C im CO_2-Strom während 8 Stunden aktiviert wurde, ausgeführt.

Was aber die Darstellung der gasfreien Lösungen der aliphatischen Säuren anbelangt, so müssten wir — da ihre Lösungen im Gegensatz zu denjenigen von anorganischen Säuren keine Gemische mit konstanter Siedetemperatur bilden — erst den Grad der Flüchtigkeit der zu untersuchenden aliphatischen Säuren bei den betreffenden Konzentrationen derselben bestimmen, um die Anfangskonzentration der Lösung, welche nach dem Verdampfen der bestimmten Menge der Flüssigkeit ($^1/_3$ Teil) eine $^1/_{50}$ norm. Restlösung darstellte, festzustellen. Die Entgasung der Lösung wurde nachher in ganz analoger Weise wie es von N. SCHILOW und K. TSCHMUTOW ausgearbeitet wurde[4]), ausgeführt.

Wir haben in beiden Serien von Versuchen (an der Luft und im Vakuum) auf 0·12 g Kohle 15 cm^3 der Lösung (Volumen der entgasten Lösung in zugeschmolzener Ampulle) genommen. Die Entgasung der Kohle dauerte 3 bis 4 Stunden, eine längere Entgasung (bis 20 Stunden) beeinflusste nicht merklich die Endresultate. Sämtliche Versuche wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt. Jeder Versuch wurde zwei- bis dreimal wiederholt. Die Diskrepanz der einzelnen Resultate war 0·5 bis 1·2%. Die Konzentration der Säure wurde durch Titration mit Phenolphthalein bestimmt.

[1]) N. SCHILOW und K. TSCHMUTOW, Z. physikal. Ch. (A) **143**, 41. 1929. (A) **148**, 233. 1930. [2]) Das Adsorptionsgleichgewicht an solcher Kohle wird in wenigen Minuten (30 bis 40) erreicht. [3]) N. SCHILOW, E. SCHATUNOWSKAJA und K. TSCHMUTOW, loc. cit. [4]) N. SCHILOW und K. TSCHMUTOW, loc. cit.

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 1 angegeben. Dabei bedeutet C die molare Anfangskonzentration der Lösung, a_A und a_B die Adsorption (in Prozenten der Anfangskonzentration ausgedrückt) an „gasfreier" bis $\sim 10^{-6}$ mm evakuierter Kohle (Oxyd A) bzw. an der Kohle bei Atmosphärendruck (Oxyd B). Zum Vergleich werden auch die entsprechenden Werte für die Salzsäure angegeben.

Tabelle 1.

	C	a_B	a_A	$a_B - a_A$	K_{Diss}
Salzsäure	0·0216	52·6	13·9	38·7	—
Ameisensäure	0·0212	24·6	14·4	10·2	$2{\cdot}14{\cdot}10^{-4}$
Essigsäure	0·0216	37·9	31·7	6·2	$1{\cdot}86{\cdot}10^{-5}$
Propionsäure	0·0216	57·0	54·0	3·0	$1{\cdot}35{\cdot}10^{-5}$
n-Buttersäure	0·0212	73·4	72·2	1·2	$1{\cdot}48{\cdot}10^{-5}$
n-Valeriansäure	0·0210	88·1	88·2	0	$1{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$
n-Capronsäure	0·0222	73·8	73·8	0	$1{\cdot}46{\cdot}10^{-5}$

Besprechung der Ergebnisse.

Wie aus der Tabelle zu ersehen, scheint unsere Vermutung, dass der Unterschied zwischen den Adsorptionswerten bei dem Übergang von gewöhnlicher zu evakuierter Kohle viel schärfer an den starken als an den schwachen Säuren sich äussern soll, in erster Annäherung bestätigt zu sein. Wenn wir aber die Adsorptionsunterschiedswerte $a_B - a_A$ mit den Dissoziationskonstanten der betreffenden Säuren vergleichen, so bemerken wir, dass es keinen strengen Parallelismus zwischen $a_B - a_A$- und K_{Diss}-Werten gibt. Ausser der Ameisensäure hat die Dissoziationskonstante von sämtlichen homologen Säuren dieser Reihe beinahe denselben Wert, dagegen nimmt der $a_B - a_A$-Wert von Glied zu Glied ab und fällt schliesslich bis auf Null. Es ist klar, dass die Änderung der Differenz $a_B - a_A$ nicht nur von dem Dissoziationsgrad allein abhängt, und dass noch andere Faktoren ins Gewicht fallen.

Es ist allgemein bekannt, dass Stoffe, wie homologe einbasische Säuren, an der Grenzfläche zwischen zwei verschiedenen Phasen in ganz bestimmter Weise orientiert sind, wie es von J. Langmuir[1]) und W. Harkins[2]) gezeigt wurde, wobei die polaren Gruppen (in unserem Falle *COOH*-Gruppen) in das Medium mit grösserer Dielektrizitätskonstante sich lagern. Wir müssen also erwarten, dass bei Anwesen-

[1]) J. Langmuir, J. Am. chem. Soc. **39**, 1848. 1917. [2]) W. Harkins, C. Davies und G. Clark, J. Am. chem. Soc. **39**, 541. 1917.

heit einer solchen Orientierung die Art der Adsorption ganz verschieden sein muss, in Abhängigkeit davon, ob das Molekül mit CH_3- oder $COOH$-Gruppen zu der Kohle gerichtet ist. Im ersten Falle ist ein Ionenaustauschvorgang von gelösten Elektrolyten mit den Oberflächenoxyden ausgeschlossen und der Stoff wird nur molekular adsorbiert. Im zweiten Falle dagegen wird ein Neutralisationsvorgang der Oberflächenoxyde durch die $COOH$-Gruppen beobachtet, der durch den Dissoziationsgrad des Elektrolyten und des Oberflächenoxyds selbst geregelt wird (Hydrolyse der entstehenden Produkte).

In der Tat, wenn wir den $a_B - a_A$-Wert der Grösse der totalen Oberflächenenergie $U_\omega \left(= \sigma - T\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)$[1] für die betreffenden Säuren in reinem Zustand gegenüberstellen (siehe Tabelle 2), so finden wir einen interessanten Parallelismus: von der Buttersäure an werden alle höheren Homologen durch ein und denselben Wert der totalen Oberflächenenergie charakterisiert, und übereinstimmend mit dieser Tatsache finden wir auch keinen Unterschied zwischen deren Adsorption an der Kohle bei verschiedenem Gasdruck. (Der Adsorptionsunterschied für die Buttersäure ist zwar merklich, aber unbedeutend im Vergleich mit der Grösse der gesamten Adsorption dieser Säure.)

Tabelle 2.

	$a_B - a_A$	$\frac{a_B - a_A}{a_B}$	U_ω	$U_\omega - U_{\omega\,\text{const}}$
Ameisensäure . .	10·2	41·5	63·6	9·1
Essigsäure	6·2	16·3	58·2	3·7
Propionsäure . .	3·0	5·3	56·9	2·4
n-Buttersäure . .	1·2	1·7	54·4	0
n-Valeriansäure .	0	0	54·4	0
n-Capronsäure. .	0	0	54·4	0

Der gleiche U_ω-Wert für die höheren Glieder der homologen Reihe der aliphatischen Säuren wird nach HARKINS und LANGMUIR dadurch erklärt, dass diese Säuren in reinem Zustand an der Oberfläche vollständig orientiert sind (die CH_3-Gruppen nach aussen), während bei den ersten Gliedern der Reihe, deren Kohlenstoffketten nicht genügend lang sind, diese Orientierung leicht durch thermische Bewegung zerstört werden kann. Nach den Versuchen von F. JAEGER[2]) ist eben

[1]) Es soll zum Vergleich U_ω, aber nicht σ genommen werden, da die erste Grösse bedeutend weniger von der Temperatur abhängig ist. [2]) F. M. JAEGER, Z. anorg. Ch. **101**, 1. 1917.

die Abhängigkeit der totalen Oberflächenenergie bei der Ameisensäure viel grösser als bei der Essigsäure, und im Gegensatz zu den anderen Säuren nimmt sogar der U_ω-Wert der Ameisensäure mit steigender Temperatur zu. Übereinstimmend mit dieser Tatsache ist auch die Kapillaraktivität von Ameisensäure viel niedriger als diejenige der anderen Homologen.

Wir können also den scharfen Unterschied zwischen der Adsorption an der Kohle bei gewöhnlichem Druck und im Vakuum, welchen wir bei der Ameisensäure und teilweise auch bei der Essigsäure beobachtet haben, in dem Sinne erklären, dass diese Säuren (besonders in verdünnten Lösungen) an der Grenzfläche keine regelmässige Orientierung haben und daher in zweifacher Weise an der Kohle adsorbiert werden können: molekular — wenn das Molekül mit den *HC*- bzw. HC_3-Gruppen zu der Kohle gerichtet ist —, oder es findet ein Ionenaustauschvorgang statt, wenn die *COOH*-Gruppen nach aussen hervorragen und durch Kohlenoberflächenoxyde (bzw. Hydroxyde) neutralisiert werden. Für die höheren Homologen ist eine solche zweifache Adsorption nicht möglich, da sie vermutlich auch in verdünnten Lösungen eine völlige Orientierung in der Oberflächenschicht erleiden (die CH_3-Gruppen zu der Kohle gerichtet), obgleich ihre Dissoziationskonstanten von derselben Ordnung sind, wie diejenigen von Essig- oder Propionsäure.

Die gleiche Adsorption dieser Säuren im Hochvakuum und an der Luft überzeugt uns, dass das Adsorptionspotential der Kohlenoberfläche unter diesen Bedingungen auch gleich ist, d. h. wir haben in beiden Fällen mit einer und derselben Oberfläche zu tun, nach Schilow und Tschmutow eine Oberfläche, die mit Oberflächenoxydschicht bedeckt ist. Die von uns beobachtete Tatsache spricht auch dafür, dass die Oberfläche der Kohle sogar im Hochvakuum (bis 10^{-5} mm) vom Sauerstoff nicht vollständig befreit werden kann. Im entgegengesetzten Falle hätten wir tatsächlich mit einer neuen Grenzfläche zu tun, nämlich: reiner Kohlenstoff-Lösung; und an solcher Oberfläche müsste auch eine andere Oberflächenspannung herrschen und dementsprechend auch eine andere Molekularadsorption eintreten.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Adsorption von homologen Säuren der aliphatischen Reihe an der Kohle im Hochvakuum und an der Luft studiert und gezeigt, dass die Adsorption der ersten Glieder der Reihe bei Ent-

gasung der Kohle abnimmt. Der Adsorptionsunterschied $a_{\text{Luft}} - a_{\text{Vakuum}}$ fällt aber mit dem Wachstum der Kohlenstoffkette allmählich ab und schliesslich (bei C_5) Null erreicht.

2. Nach N. SCHILOW und K. TSCHMUTOW ist diese Abnahme der Adsorption von ersten Gliedern der Reihe bei der Entgasung der Kohle durch Anwesenheit der Kohlenoberflächenoxyde verschiedener Basizität (Oxyd A und Oxyd B) zu erklären. Es findet in diesem Falle ausser molekularer auch eine Austauschadsorption statt.

3. Die von Oberflächenoxyden der Kohle hervorgerufene Austauschadsorption ist aber nur im Falle der bestimmten Orientierung der adsorbierenden Moleküle an der Grenzfläche — wenn die *COOH*-Gruppen nach aussen stehen — möglich. Bei den Säuren, welche im reinen Zustand den gleichen Wert der totalen Oberflächenenergie besitzen und nur mit den CH_3-Gruppen zu der Kohle gerichtet sind, wird nur molekulare Adsorption beobachtet, die bei der Entgasung der Kohle unverändert bleibt.

Diese Arbeit wurde auf Anregung meines hochgeschätzten Lehrers und Freundes, des am 17. August 1930 verschiedenen Prof. Dr. N. SCHILOW, begonnen und wird fortgesetzt.

Moskau, Laborat. f. anorg. Chemie d. Chemisch-Technischen Hochschule.
17. März 1931.

Die Porosität der Kohle und die zur Erreichung des Adsorptionsgleichgewichts erforderliche Zeitdauer.

Von

Michael Dubinin.

(Eingegangen am 15. 4. 31.)

Es wurde die Adsorption von aliphatischen und anorganischen Säuren aus wässerigen Lösungen an Kohlen mit verschiedenem Charakter der Porosität vom zeitlichen Standpunkt untersucht und dabei der Einfluss der Versuchszeit auf die Erscheinung der Umkehrung der homologen Reihe der aliphatischen und der Reihe der anorganischen Säuren klargelegt.

Der Einfluss der Struktur der Adsorbentien auf die Geschwindigkeit der Adsorption von gelösten Stoffen ist durch zahlreiche Untersuchungen erwiesen. Für Adsorbentien mit feinporöser Struktur wurde empirisch nur eine geringe Adsorptionsfähigkeit gefunden, da die Diffusion des gelösten Stoffes bei feinen Poren sehr erschwert ist. Bei den Adsorbentien mit grossen, leicht zugänglichen Poren ist die Adsorptionsgeschwindigkeit umgekehrt eine grosse und das Adsorptionsgleichgewicht stellt sich praktisch schon nach einigen Minuten[1]) ein.

In der vorangegangenen Mitteilung legten wir die Ergebnisse unserer Adsorptionsversuche der homologen Reihe einbasischer Fettsäuren und der Reihe anorganischer Säuren aus wässerigen Lösungen an Zuckerkohlen, die auf verschiedene Weise aktiviert wurden[2]), dar. Diesen Versuchen zufolge hing die Orientierung der Adsorptionsreihen von den Aktivierungsbedingungen ab, wobei bei Kohlen mit hoher Ausbeute (etwa 90%) eine Umkehrung der Traubeschen Regel und eine antivalente Reihe der anorganischen Säuren beobachtet wurde. Die Erscheinung der Umkehrung der Reihen erklärten wir durch den verschiedenen Charakter der Porosität der untersuchten Kohlen, verfügten jedoch damals über keine direkten Beweise der Verschiedenheiten ihrer Strukturen. Die nachstehend beschriebenen Versuche kinetischen Charakters dienen der experimentellen Begründung der oben angeführten Erklärung.

---

[1]) H. Freundlich, Kapillarchemie, S. 230. 1923. [2]) M. Dubinin, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 145. 1930.

I.

Als Adsorbentien dienten uns Zuckerkohlen, die nach dem in dem vorangegangenen Artikel beschriebenen Verfahren dargestellt und aktiviert wurden. Die Aktivierungsbedingungen der Kohlen sind in der Tabelle 1 angeführt, wo M das Ausgangsgewicht der Kohle (zur Aktivierung) in Gramm, θ die Temperatur des Aktivierungsprozesses in Grad Celsius, t die Aktivierungsdauer in Stunden, v die Geschwindigkeit des Aktivierungsgases in Litern pro Stunde und W das Gesamtvolumen des zur Aktivierung verbrauchten Gases in Litern bedeutet. Die nicht aktivierte, im Mörser zerkleinerte und im Vakuum bei 850° geglühte Zuckerkohle ist mit Nr. 1 bezeichnet. Als Ausgangsprodukt für die Darstellung der Kohle Nr. 6 diente Kohle Nr. 5.

Tabelle 1.

Aktivierendes Gas	M Gramm	θ ° C	t Std.	v Liter/Std.	W Liter	Ausbeute in Proz.	Bezeichnung der Kohle
Luft	10	850	4	0·82	3·27	92·5	2
„	10	850	2	1·85	3·70	92·1	3
„	10	850	8	1·025	8·22	86·2	4
CO_2	10	1000	8	3·54	28·3	54·8	5
Luft	4	500	4	1·93	7·72	83·0	6

Bei den Versuchen bedienten wir uns folgender wässerigen Lösungen: 0·01 norm. Lösungen von Propion-, Valerian- und Heptylsäure; 0·025 norm. HCl, H_2SO_4 und H_3PO_4 und 0·1 norm. Jodlösung, die 25 g KJ im Liter enthielt. Auf 25 cm³ der Lösungen nahmen wir bei organischen Säuren 0·1 g Kohle, bei anorganischen 1 g und 0·25 g bei der Jodlösung. Die Versuche, deren Dauer weniger als 4 Stunden betrug, wurden in Reagensgläsern mit eingeschliffenen Pfropfen ausgeführt, die übrigen in zugelöteten Reagensgläsern. Das Umrührverfahren — periodisch oder unausgesetzt — hatte praktisch keinen Einfluss auf die Versuchsresultate. So betrug z. B. die Grösse der Adsorption der Heptylsäure an Kohle Nr. 4 beim unausgesetzten Umrühren 35·3% (Versuchsdauer 3 Tage), während beim periodischen Schütteln der Lösung, das zweimal täglich manuell vorgenommen wurde (die übrige Zeit befanden sich die Reagensgläser in horizontaler Ruhelage), dieselbe Kohle (36·4%) adsorbierte (Versuchsdauer 3 Tage). Zwecks möglichst grösserer Vergleichbarkeit der Versuche wurden die

Reagensgläser mit den Lösungen die ersten 10 Tage unausgesetzt umgerührt, später aber nur periodisch ein- bis zweimal während des Tages.

Nach dem Abschluss des Versuchs wurden die Lösungen zentrifugiert, die Reagensgläser eröffnet und die Konzentrationen der untersuchten Stoffe durch Titrieren bestimmt. Alle diese Versuche wurden bei Zimmertemperatur (14° bis 18° C) durchgeführt; die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2[1]).

Propionsäure.

Kohle Nr. 4[2])	Versuchsdauer	1 St.	3 St.	1 T.	3 T.	10 T.	
	Proz. der Adsorption	47·6	50·3	54·8	58·9	58·5	
Kohle Nr. 2	Versuchsdauer	1 St.	2 T.	10 T.	31 T.		
	Proz. der Adsorption	9·8	23·8	30·2	29·2		
Kohle Nr. 5[2])	Versuchsdauer	1 St.	5·5 St.	25 St.	3 T.	10 T.	35 T.
	Proz. der Adsorption	70·1	70·8	71·1	70·8	71·1	71·1
Kohle Nr. 6	Versuchsdauer	1 St.	1 T.	5 T.			
	Proz. der Adsorption	28·5	31·0	30·5			

Heptylsäure.

Kohle Nr. 4	Versuchsdauer	1 St.	1 T.	5 T.	10 T.	32 T.
	Proz. der Adsorption	18·2	30·3	34·9	41·7	45·1
Kohle Nr. 2	Versuchsdauer	1 St.	2 T.	10 T.	31 T.	
	Proz. der Adsorption	3·2	3·7	9·8	10·5	
Kohle Nr. 5	Versuchsdauer	1 St.	6·5 St.	5 T.		
	Proz. der Adsorption	97·3	98·4	98·4		
Kohle Nr. 6	Versuchsdauer	1 St.	1 T.	3 T.	5 T.	
	Proz. der Adsorption	93·7	94·0	94·8	95·4	

Jod.

Kohle Nr. 4	Versuchsdauer	1 St.	3·5 St.	26·5 St.	20 T.	32 T.
	Proz. der Adsorption	51·0	53·3	60·6	65·7	65·0

Aus der Tabelle 2 geht hervor, dass bei der Adsorption von Propionsäure an den Kohlen Nr. 4 und Nr. 2, die als feinporöse galten, das Gleichgewicht sich in 3 bis 10 Tagen einstellt, während bei den grobporösen Kohlen Nr. 5 und Nr. 6 die konstante Grösse der Ad-

[1]) Die Zeitdauer in Stunden ist abgekürzt mit St., diejenige in Tagen mit T. bezeichnet. [2]) Im Unterschied von den übrigen Versuchen beträgt die Konzentration der Propionsäure 0·02 norm.

sorption schon binnen 1 Stunde erreicht wird. Bei der Adsorption der grösseren Molekeln der Heptylsäure an den feinporösen Kohlen Nr. 4 und Nr. 2 wird der Gleichgewichtszustand während 1 Monat nicht erreicht, obgleich die Zunahme der Adsorptionsgrösse schon eine sehr langsame wird. Das Adsorptionsgleichgewicht an den grobporösen Kohlen Nr. 5 und Nr. 6 wird praktisch binnen 1 Stunde erreicht. Bei der Adsorption von Jod an der Kohle Nr. 4 stellt sich die Konstanz der Adsorption während einer Zeitdauer von 1 bis 20 Tagen ein.

Auf Grund der dargelegten experimentellen Befunde können wir die Kohlen Nr. 4 und Nr. 2, die umgekehrte TRAUBEsche Reihen geben (siehe weiter unten), mit voller Bestimmtheit als feinporöse und die Kohlen Nr. 5 und Nr. 6, die der TRAUBEschen Regel entsprechen, als Kohlen mit groben, für die Molekeln der untersuchten aliphatischen Säuren leicht permeablen Poren betrachten.

II. Die Versuchsdauer und die Orientierung der Adsorptionsreihen.

Auf Grund der angeführten experimentellen Befunde stellt sich bei den Kohlen mit weiten, leicht zugänglichen Poren der Zustand des Adsorptionsgleichgewichts genügend schnell ein, so dass das bei der Untersuchung der Adsorptionsreihen angewendete Umrühren der Lösung mit Kohle schon nach 1 Stunde praktisch ein statisches Bild der Erscheinung ergab[1]). Umgekehrt nimmt die Grösse der Adsorption bei der feinporösen Kohle während der ersten 5 bis 10 Tage bedeutend zu; in weiterem Verlauf wird diese Zunahme der Adsorption immer langsamer und langsamer, jedoch ist das Gleichgewicht auch noch nach 1 Monat nicht erreicht.

Bei kurzdauerndem Umrühren der Lösung mit feinporöser Kohle (z. B. während 1 Stunde) unterbrechen wir also den Versuch viel früher als die Adsorption zu Ende ist, und messen die Kinetik der Adsorption während einer gewissen Zeitspanne ab.

Bei verschiedenen Adsorptionsgeschwindigkeiten, die mit der zunehmenden Grösse der Molekeln der homologen Reihe der Fettsäuren (siehe Tabelle 2) abnehmen, wird die Zeitdauer die relative Grösse der Adsorption der Verteter der Reihe beeinflussen, weil die Adsorptionsprozesse dieser Stoffe auf verschiedenen Stadien unterbrochen werden, die sich von dem Gleichgewichtszustand um so mehr entfernen werden, je langsamer dieser Prozesse verlaufen. Mit der abnehmenden Ver-

[1]) M. DUBININ, loc. cit.

suchsdauer ist also eine Verstärkung der Erscheinung der Umkehrung der Reihen bei den untersuchten organischen und anorganischen Säuren zu erwarten.

Die Resultate der Versuche mit verschiedenen Versuchszeiten sind in den Tabellen 3 bis 9, wo die Grössen der Adsorption in Prozenten ausgedrückt sind, angeführt.

Tabelle 3. Kohle Nr. 1.

Versuchsdauer	1 St.	1 T.	4 T.	10 T.	31 T.
Propionsäure . . .	3.9	6.9	9.9	11.7	14.7
Valeriansäure . . .	1.3	2.0	3.3	4.3	4.9
Heptylsäure	0.84	1.6	1.7	2.1	3.2

Tabelle 4. Kohle Nr. 2.

Versuchsdauer	1 St.	2 T.	10 T.	31 T.
Propionsäure . . .	9.8	23.8	30.2	29.2
Valeriansäure . . .	4.3	9.1	19.3	—
Heptylsäure	3.2	3.7	9.8	10.5

Tabelle 5. Kohle Nr. 4.

Versuchsdauer	1 St.	1 T.	3 T.	10 T.	32 T.
Propionsäure . . .	32.0	42.5	45.2	45.5	46.7
Valeriansäure . . .	25.6	44.3	50.5	53.8	58.3
Heptylsäure	18.2	30.3	34.9	41.7	45.1

Tabelle 6. Kohle Nr. 5.

Versuchsdauer	1 St.	1 T.	10 T.	31 T.
Propionsäure . . .	52.0	52.2	55.5	55.4
Valeriansäure . . .	85.8	86.0	85.0	87.8
Heptylsäure . . .	97.5	98.8	97.9	98.4

Tabelle 7. Kohle Nr. 6.

Versuchsdauer	1 St.	1 T.	3 T.	5 T.
Propionsäure . . .	28.5	31.0	—	30.5
Valeriansäure . . .	67.5	69.1	—	68.3
Heptylsäure	93.7	94.0	94.8	95.4

Tabelle 8. Kohle Nr. 3.

Versuchsdauer	1 St.	2 T.	10 T.	41 T.
HCl	24·3	46·5	49·5	51·4
H_2SO_4	5·2	8·3	11·4	14·0
H_3PO_4	3·4	3·6	6·3	10·6

Tabelle 9. Kohle Nr. 4.

Versuchsdauer	1 St.	1 T.	11 T.	31 T.
HCl	38·3	54·3	52·1	56·4
H_2SO_4	26·0	—	41·9	46·0
H_3PO_4	31·3	48·7	48·3	52·2

Aus den Tabellen 6 und 7 geht hervor, dass bei den grobporösen Kohlen Nr. 5 und Nr. 6 (mit Oberflächenoxyd C) der Zustand des Adsorptionsgleichgewichts sich bei allen untersuchten Gliedern der Fettreihe praktisch binnen 1 Stunde einstellt, so dass die Orientierung der Adsorptionsreihe bei weiterer Verlängerung der Zeitdauer unverändert bleibt.

Bei der feinporösen Kohle Nr. 1 (Tabelle 3) ist die Adsorption noch nach 1 Monat nicht zu Ende; mit der zunehmenden Versuchsdauer nimmt der relative Unterschied der Adsorptionsgrössen der Glieder der Reihe etwas ab; wir haben jedoch keine Gründe, eine Veränderung der Orientierung der Reihe nach der Erreichung des Gleichgewichts zu erwarten[1]).

Tatsächlich sehen wir, dass bei der Kohle Nr. 2 (Tabelle 4), deren Porosität eine wenig abweichende ist, das Gleichgewicht praktisch in 10 Tagen erreicht wird, und die Orientierung der Reihe bleibt unverändert. Der Einfluss der geringen Versuchsdauer läuft also auf die Verstärkung der Erscheinung der Umkehrung der Reihen hinaus. Besonders deutlich sieht man es bei der Kohle Nr. 4, die von den Kohlen Nr. 1 und Nr. 2 sich nur durch eine etwas grössere Porosität unterscheidet. In den Versuchen, die 1 Stunde dauern, zeigt die Adsorptionsreihe der aliphatischen Säuren eine Umkehrung der TRAUBEschen Regel. Eine Verlängerung der Versuchsdauer bis zu 1 Tag macht die

[1]) Für alle diese Kohlen haben wir Versuche mit verlängerter Dauer (1 Jahr und mehr) angestellt, und zwar wie mit organischen, so auch mit anorganischen Säuren. Die Resultate dieser Versuche werden wir mitteilen.

Reihe zu einer gemischten, obgleich im weiteren keine qualitative Veränderung der Orientierung der Reihe beobachtet wird.

Die Versuchsdauer kann folglich nicht als eine selbständige Ursache der Umkehrung der Adsorptionsreihen gelten.

Alles, was wir über die Reihe der aliphatischen Säuren sagten, bezieht sich in gleichem Masse auch auf die Reihe der anorganischen Säuren [Kohlen Nr. 3[1]) und Nr. 4, Tabelle 8 und 9].

Zusammenfassung.

1. Unsere Untersuchung betraf die Zeit, die für das Eintreten eines Gleichgewichtszustands bei der Adsorption von Vertretern der homologen Reihe der einbasischen Fettsäuren (Propionsäure, Valeriansäure und Heptylsäure) und von anorganischen Säuren (HCl, H_2SO_4, H_3PO_4) aus wässerigen Lösungen an Kohlen mit verschiedenem Charakter der Porosität erforderlich ist.

2. Bei einer für das Eintreten des Gleichgewichts ungenügenden Versuchsdauer wird die Erscheinung der Umkehrung der Adsorptionsreihen an Kohlen mit fein-poröser Struktur verstärkt.

[1]) Kohle Nr. 3 ist eine fein-poröse; die Adsorptionsreihe der organischen Säuren zeigt eine Umkehrung der Traubeschen Regel (Propionsäure 11·6%, Valeriansäure 4·3%, Heptylsäure 3·4%). Versuchsdauer 1 Stunde.

Moskau, Chemisches Institut.

Die Bedeutung der Wasserstoffaufnahme beim Lösungsvorgang des Eisens.

Von

Erik Liebreich.

(Mit 12 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 4. 31.)

Die Evansscbe Korrosionstheorie legt den Potentialunterschieden, die durch verschieden starke Belüftung entstehen, massgebende Bedeutung bei. Es wird gezeigt, dass die kathodische Zone unterhalb der „Wasserlinie", sowie der zentrale Ätzfleck unter Tropfen angreifender Medien auch unter Ausschluss von Sauerstoff zustande kommt. Es muss also eine andere Erklärung gesucht werden. Diese scheint zunächst durch die „katalytische" Wirkung der zweiwertigen Korrosionsprodukte gegeben zu sein, deren Verteilung durch hydrodynamische Strömungen bestimmt wird. Es wird gezeigt, dass die Bedeutung der Eisenoberfläche mit zweiwertigen Hydroxyden zu einer Verunedelung des Potentials und einem damit zusammenhängenden stärkeren Inlösunggehen des Eisens führt. Die gleiche Erscheinung tritt auch an mit feinem Glaspulver bedeckten Eisenoberflächen unter Wasserstoff auf. Im Zusammenhang hiermit wird nachgewiesen, dass die kathodische Überspannung an korrodierenden Eisenoberflächen geringer als an frischen ist. Die Erscheinungen werden durch eine Verdichtung des entladenen Wasserstoffs an der Eisenoberfläche erklärt.

Die Rolle, die der Sauerstoff beim Korrosionsvorgang des Eisens spielt, ist bekanntlich eine doppelte. Einerseits wirkt er in korrosionsförderndem, andererseits in einem auf das Potential des Eisens veredelnden, also korrosionshemmenden Sinne.

Die korrosionsfördernde Wirkung beruht nach der heutigen Erkenntnis auf zwei Umständen. Erstens wirkt der Sauerstoff auf die Lokalelemente, die sich durch Verschiedenheiten im Gefüge des Materials ausbilden, depolarisierend und unterhält so den Stromfluss, der beim Fehlen des Sauerstoffes auf minimale Beträge sinken würde, wie erst kürzlich von F. Tödt[1]) gezeigt wurde. Wichtiger als dieses Moment ist aber noch der Umstand, dass der Sauerstoff durch die Oxydation der Ferro- in die Ferristufe in wässeriger Lösung den primären Lösungsvorgang, d. h. den Vorgang $Fe \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + 2\,\theta$ dauernd aufrecht erhält. Da das dreiwertige Hydroxyd wesentlich unlöslicher als das zweiwertige ist, so kann das Löslichkeitsprodukt der zwei-

[1]) F. Tödt, Z. Elektrochem. 34, 586, 595, 853. 1928.

wertigen Verbindung niemals überschritten werden und der Vorgang der Auflösung, der sonst bei Erreichung des Sättigungsgrades des zweiwertigen Hydroxyds zum Stillstand kommen würde, setzt sich fort. Auf diese Bedeutung des Sauerstoffes wiesen HEYN und BAUER[1]) in ihren grundlegenden Arbeiten hin.

Aus den Arbeiten dieser eben genannten Forscher, sowie aus älteren Arbeiten, wissen wir, dass der Sauerstoff im Gegensatz zu seiner korrosionsfördernden auch eine verzögernde Wirkung ausüben kann. Sie besteht, wie erwähnt, darin, dass das Eisen bei Anwesenheit von Sauerstoff in der angreifenden Lösung ein edleres Potential als in einer mit Wasserstoff durchspülten annimmt. Dies ist vorerst ein experimenteller Befund. Seine Deutung ist von den verschiedenen Forschern in verschiedener Weise in Angriff genommen worden.

E. WARBURG[2]), welcher in seiner Arbeit über die sogenannten Luftelemente zeigte, dass bei gleichen Metallelektroden der belüftete Pol edler als der unbelüftete ist, sich also bei Schliessung des Elementes kathodisch verhält, erklärte diese Erscheinung dadurch, dass der Sauerstoff in irgendeiner Weise katalytisch die Auflösung des Metalls begünstige, so dass sich ein Konzentrationselement zwischen den beiden Elektroden ausbilde; die erhöhte Ionenkonzentration an der belüfteten Elektrode bedingt seiner Auffassung nach den beobachteten Effekt. Im Falle des Quecksilbers machte er dies auch wahrscheinlich, indem er zeigte, dass die Potentialdifferenz sofort stark zurückging, sobald er dem aus verdünnter Schwefelsäure bestehenden Elektrolyt etwas Magnesiumchlorid hinzufügte, wodurch sich statt des *Hg*-Sulfats das unlösliche Kalomel bildete und dadurch die *Hg*-Ionenkonzentration zurückdrängte.

F. FÖRSTER[3]) vertritt eine andere Ansicht. Nach ihm ist das Eisen befähigt, sich mit Wasserstoff zu beladen und das Potential des Eisens von der Stärke dieser Beladung abhängig. Durch die Wechselwirkung mit in der Lösung enthaltenen Oxydationsmitteln, also auch mit Sauerstoff oder Luft, tritt eine Verminderung der an der Berührungsstelle des Eisens mit dem Elektrolyten sich herausbildenden Wasserstoffbeladung des Eisens ein, die eine Veredelung des Potentials zur Folge hat. Diese Auffassung schliesst bei hohen Sauerstoffkonzentrationen durchaus nicht eine Beladung mit O_2 aus,

[1]) E. HEYN und O. BAUER, Mitt. Materialpr. **26**, 1. 1908. [2]) E. WARBURG, Ann. Physik **38**, 321. 1889. [3]) F. FÖRSTER, Abh. Bunsen-Ges. Nr. 2. Halle 1909. Elektrochemie, S. 224 bis 226. Leipzig 1922.

die im extremen Fall der Passivität zu einer Bedeckung mit Primäroxyden führen kann.

U. R. Evans[1]) vertritt wiederum eine andere Auffassung; er nimmt an, dass auf dem Eisen in neutralen Lösungen, selbst in wässerigen Lösungen der Chloride, sich unter der Einwirkung des Sauerstoffes in mehr oder weniger grosser Vollkommenheit Schutzhäutchen von Oxyden ausbilden, welche die Ursache der Potentialveredelung sind. Der Sauerstoff wirkt also nach ihm, wofern die $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration nicht so erheblich ist, dass die Schutzhäutchen gelöst werden ($p_H < 4{\cdot}5$), bereits teilweise passivierend. Seine Auffassung deckt sich im grossen und ganzen mit der Auffassung, welche G. Wetzlar, der um die Erforschung der Passivität so hochverdiente praktische Arzt in Hanau, als Abschluss seiner Arbeiten über die Passivität unter dem Einfluss Faradayscher Anschauungsweise vor bald einem Jahrhundert aussprach. Auch nach ihm ist jede frische Eisenfläche bereits von einer dünnen Oxydhaut bedeckt; in Wasser schliesst sie sich immer wieder unter dem Einfluss des Luftsauerstoffes und nur Säuren, sofern sie nicht selbst oxydierend wirken, vermögen sie zu zerstören. In der Tat haben die Arbeiten von Freundlich, Patscheke und Zocher[2]) überzeugend gezeigt, dass ganz frische Eisenoberflächen in Berührung mit Luft sich sofort mit einer ihre optischen Eigenschaften verändernden Oxydschicht überziehen.

Evans hat nun die ohne Frage an sich richtige Auffassung, dass sich frische Eisenoberflächen unter der Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit stets mit einer Oxydhaut überziehen, die je nach der Stärke und Einwirkung des Sauerstoffes mehr oder weniger dicht ausfällt, zur Grundlage einer besonderen Theorie der Korrosion gemacht; seine Anschauung geht dahin, dass der Korrosionsvorgang massgebend durch die verschiedene Dichte dieser Überzüge bestimmt wird, und zwar in der Weise, dass, je nachdem der Sauerstoff mehr oder weniger leicht Zutritt zu dem Metall findet, Stellen von verschiedenem Potential auf der Metalloberfläche entstehen. Die stärker belüfteten Stellen sind Kathode, die weniger belüfteten Anode; der Einfluss der Lokalelemente in dem Gefüge tritt gegen die Oberflächenelemente seiner Anschauung nach völlig zurück.

[1]) U. R. Evans, Die Korrosion der Metalle, S. 100ff. Deutsch Zürich 1926. Ferner: J. Soc. chem. Ind. **43**, 127, 315 T. 1924. **44**, 163 T. 1925. Ind. eng. Chem. 17, 363. 1925. [2]) H. Freundlich, G. Patscheke und H. Zocher, Z. physikal. Ch. **128**, 321. 1927. **130**, 289. 1927.

Als Beweis für diese Theorie führt EVANS zwei Fundamentalversuche an:

1. Lässt man eine Metallplatte, z. B. eine Eisenplatte, in einen neutralen Elektrolyten (z. B. einer Kaliumchloridlösung) tauchen, so findet man, dass sich eine kathodische Zone unterhalb der Wasserlinie ausbildet, welche unangegriffen bleibt (Plattenversuch) und

2. bringt man auf eine mit Schmirgelpapier frisch gereinigte Eisenfläche einen Tropfen einer neutralen Salzlösung, so zeigt sich auf der benutzten Fläche in der Mitte unter dem Tropfen ein zentraler angeätzer Fleck, während die nach dem Rande des Tropfens zu gelegene Zone unangegriffen bleibt (sogenannter Tropfenversuch).

EVANS erklärt in beiden Fällen das Auftreten der unangegriffenen Flächen durch die stärkere Belüftung derjenigen Teile der Metalloberfläche, die der Gasphase stärker benachbart sind; die dort besser geschlossene Oxydhaut verleiht dem Metall ein edleres Potential.

Da die EVANSsche Auffassung in gewissem Sinne eine Umwälzung der älteren Anschauungen über die Korrosionsvorgänge bedeuten würde, und zwar insofern, als postuliert wird, dass die Ausbildung lokaler Elemente auf der Metalloberfläche massgebend durch differenzierte Belüftung hervorgerufen werden soll, während die ältere Theorie diesen Einflüssen nur eine sekundäre Bedeutung beimisst, so erschien es von Wert zu prüfen, ob die von EVANS für seine Theorie gegebenen Beweise stichhaltig sind.

Der Plattenversuch.

Als Material für die Versuche wurden Platten aus Elektrolyteisen von den Abmassen 6 bis 7×4 cm und einer Stärke von 2 bis 3 mm geschnitten. Die Platten wurden auf Hochglanz poliert und an den Rändern mit Wachs abgedeckt.

Vorversuche mit gewöhnlichem Flusseisenblech sowie mit Elektrolyteisen in $^1/_{10}$ norm. *KCl*-Lösung bestätigten die von EVANS gemachten Angaben über die Ausbildung einer unkorrodierten Zone unterhalb der Wasserlinie (siehe Fig. 1).

Bei Zugabe von Phenolphthalein und Ferricyankalium nach den Angaben von EVANS[1]), ergab sich, dass die unangegriffene Zone

[1]) In Abänderung des bekannten Ferroxylindicators von CUSHMAN und GARDNER empfiehlt EVANS folgenden Indicator: 100 cm³ $^1/_{10}$ norm. *KCl*-Lösung + 1 cm³ 1%ige alkoholische Phenolphthaleinlösung + 3 cm³ 1%ige Kaliumferricyanidlösung.

alkalische Reaktion zeigte, während an der unteren Hälfte der Platte sich, als Zeichen des anodischen Verhaltens, Berliner Blau bildete. Die Platten aus Flusseisen und Elektrolyteisen verhielten sich in genau der gleichen Weise, nur dass bei den Platten aus Elektrolyteisen die Erscheinung noch klarer und eindeutiger zutage trat.

Wenn das Auftreten einer kathodischen Zone unterhalb der Wasserlinie, wie EVANS es annahm, tatsächlich auf dem stärkeren Einfluss des Luftsauerstoffes beruhte, so war zu erwarten, dass die

Fig. 1.

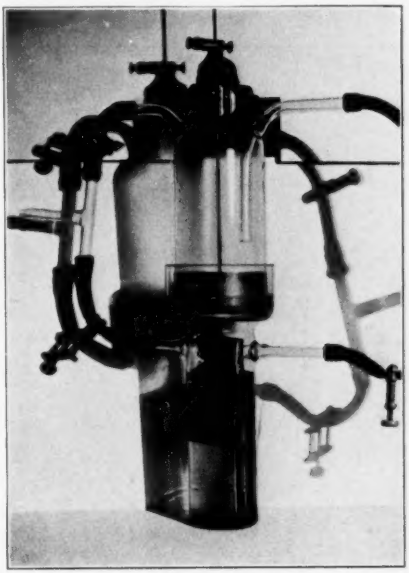


Fig. 2.

Erscheinung in einem luftfreien Elektrolyten unter einer Wasserstoffatmosphäre ausbleiben würde.

Der Apparat, der zur Ausführung eines solchen Versuches benutzt wurde, bestand, wie aus Fig. 2 zu ersehen ist, aus zwei Kammern, die durch eine Membran von dünnem Pergamentpapier getrennt waren. In der unteren Kammer befand sich der durch längeres Auskochen von Luft befreite Elektrolyt, eine $^1/_{10}$ norm. KCl-Lösung, durch den dann noch im Apparat 24 Stunden lang Wasserstoff, der vorher durch eine Waschflasche mit Pyrogallol perlte, hindurchgeleitet wurde. In dem oberen, durch die Membran abgeschlossenen Raum, hing währenddessen die Platte als Elektrolyteisen, an der

oben ein Stahldraht zum Halten und Befestigen der Platte angeschraubt war. Durch die obere Kammer strömte währenddessen, also auch 24 Stunden lang Wasserstoff, der vorher noch über Chlorcalcium getrocknet war. Die Bespülung der Eisenplatte mit trockenem Wasserstoff vor dem eigentlichen Versuch bezweckte zu vermeiden, dass beim Eintauchen der Platte in den Elektrolyten etwa noch Luft mitgerissen würde.

Der eigentliche Versuch wurde damit begonnen, dass die Membran mit der Platte durchstossen und die Platte bis zu Dreiviertel ihrer

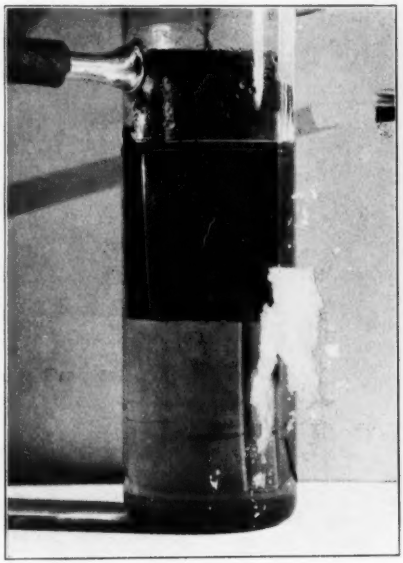


Fig. 3.

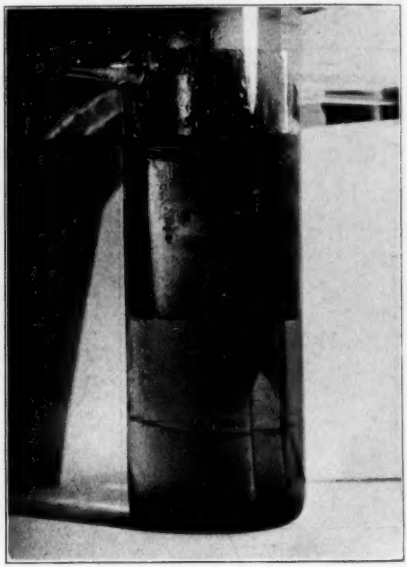


Fig. 4.

Höhe in den Elektrolyten freihängend eingetaucht wurde. Es wurde stets ein besonderes Augenmerk darauf gerichtet, dass die Platte nirgend die Glaswandungen des Gefässes berührte. Bei einigen Versuchen wurde auch der Elektrolyt mit der Indicatorlösung versetzt.

Das Ergebnis des Versuches unter Wasserstoff war genau das gleiche wie das unter Luft (Fig. 3 und 4). Trotz mehrfacher Wiederholung des Versuches war auch in keinem Falle irgendeine Andeutung eines gleichmässigen Angriffes zu beobachten. Die kathodische Zone war immer deutlich ausgeprägt. Natürlich bildete sich auf der Platte kein Rost, wohl aber zeigte sich deutlich unter-

halb der unangegriffenen Zone ein nach unten zunehmender Angriff des Eisens, der sich in einer Mattätzung zu erkennen gab. Bei Zusatz des Indicators war die unangegriffene Zone rot (alkalische Reaktion), während sich unten in mehr oder weniger gleichmässiger Verteilung Berliner Blau bildete.

Tauchte die Platte ganz in den Elektrolyten ein, so war die Erscheinung ganz dieselbe: oben war die Platte unangegriffen und nach unten zu nahm der Angriff zu (Fig. 5).

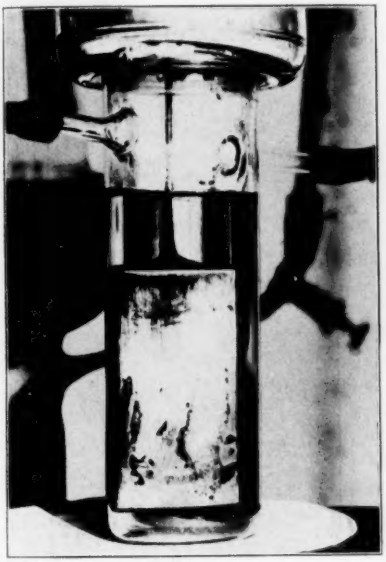


Fig. 5.

Fig. 6.

In allen Fällen, in denen Elektrolyteisen verwandt wurde, konnte man deutlich beobachten, dass der Angriff von einzelnen diskreten Punkten ausgehend ansetzte und von da aus sich nach unten hin verbreiterte (Fig. 6 und 7). Bei Platten aus Flusseisen war diese Erscheinung undeutlich; der Übergang zur angegriffenen Zone war ein gleichmässigerer.

Es wurde nun ein weiterer Versuch angeschlossen. Um die Mitte einer Platte aus Elektrolyteisen wurde ein dicker Ring aus Wachs herumgelegt und dann die Platte in den unter Wasserstoff stehenden Elektrolyten so hineingesenkt, dass sie völlig eintauchte. Das Ergebnis war, dass unterhalb des Wachsringes sich ebenfalls eine zweite Zone

ausbildete, in welcher das Eisen wieder seinen Spiegelglanz behielt (Fig. 8).

Der vorgeschilderte Versuch unter Verwendung eines Wachsringes in der Mitte der Platte zeigt, dass tatsächlich die Erscheinung, die EVANS als Beweis für seine Theorie ansieht, andere Ursachen als die von EVANS vermuteten haben muss, dass also die kathodische Zone nicht durch eine stärkere Belüftung des oberen Teiles der Platte hervorgerufen sein kann.

Eine sorgfältige Beobachtung der Vorgänge auf der Eisenplatte führt nun in der Tat zu einer ganz anderen Erklärung als der von

Fig. 7.

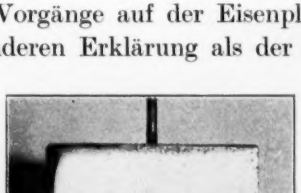


Fig. 8.

EVANS vermuteten. Sie wird durch die Benutzung von Platten aus Elektrolyteisen, wie sie hier zur Verwendung kamen, wesentlich erleichtert. Bekanntlich unterscheidet sich das Elektrolyteisen von dem gewöhnlichen Flusseisen durch seine grössere Reinheit; die Zahl der im Material vorhandenen Lokalelemente ist eine wesentlich geringere als bei letzterem. Dies ermöglicht beim Elektrolyteisen das Entstehen der angegriffenen Fläche in allen Einzelheiten zu beobachten. Der Vorgang spielt sich, wie sich zeigte, nun so ab, dass an einzelnen wenigen Stellen Lokalelemente als Folge von Verunreinigungen des Materials auftreten, von welchen aus das entstehende Ferrohydroxyd, der Schwere folgend, längs der Oberfläche langsam abfliesst, wobei

es sich, wie bei einer Schutthalde, langsam seitlich ausbreitet. Jedes solches Lokalelement sendet nach unten zu eine Fahne von Ferrohydroxyd aus; diese fliessen dabei ineinander über, so dass, je tiefer man nach unten kommt, jeder Flächenteil der Platte mit um so grösserer Wahrscheinlichkeit von einem Schleier von Ferrohydroxyd bedeckt ist.

Unter dem Ferrohydroxyd findet nun ein verstärkter Angriff des Eisens statt. Diese Tatsache ist völlig bekannt, NEWTON FRIEND[1]) und auch neuerdings WIELAND[2]) sprechen dabei von einer katalytischen Wirkung der Hydroxyde. Sie genügt, um zu erklären, warum die Eisenplatte nach unten zu in steigendem Masse angegriffen wird; sie genügt jedoch nicht, um zu erklären, warum auf diese Weise eine Potentialdifferenz zwischen unterem und oberem Teil der Platte, die — wie der Ferroxylindicator anzeigt — tatsächlich vorhanden ist, auftritt, wobei die mit Hydroxyden bedeckte untere Hälfte der Platte ein unedleres Potential als der obere Teil der Platte aufweist. Man sollte im Gegenteil ein edleres Potential nach unten zu infolge der wachsenden Konzentration an $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen erwarten.

Im Zusammenhang hiermit erscheint nun die Tatsache sehr beachtlich, auf die FÖRSTER in seiner Monographie über „Die Kenntnis des elektrochemischen Verhaltens des Eisens" mit so viel Nachdruck hingewiesen hat, dass das Potential des Eisens wesentlich von dem Gehalt an Wasserstoff, den es aufzunehmen vermag, abhängt. Es erscheint vielleicht auf den ersten Blick befremdlich, dass das Eisen, indem es das Wasser zersetzt, den hierbei entstehenden Wasserstoff, sei es durch Okklusion oder womöglich unter Bildung von Hydriden, zum Teil wieder aufnehmen sollte; auch geht vielfach die Auffassung dahin, dass der nicht sichtbar in Erscheinung tretende Wasserstoff entweder durch den in Lösung befindlichen Sauerstoff zu Wasser oxydiert wird oder durch Diffusion verschwindet.

Dem gegenüber besteht jedoch unstreitig die Tatsache, dass reines, durch Reduktion hergestelltes Eisenpulver, wie FÖRSTER eingehend untersuchte, in Berührung mit einer Ferrosulfatlösung einem bei 0·46 Volt (bezogen auf die Wasserstoffelektrode) liegenden Gleichgewichtspotential zeitlich zustrebt, das sowohl die aus der atmosphärischen Luft kommenden als auch die vorher mit Wasserstoff beladenen

[1]) N. FRIEND, J. chem. Soc. London **119**, 932. 1921. Iron Steel Inst. Carnegie Scholarship. Mem. **11**, 125. 1922. [2]) H. WIELAND und W. FRANKE, Lieb. Ann. **469**, 306. 1929.

Eisenelektroden einnehmen[1]). In neutralen, nicht Ferrosalz enthaltenden Lösungen findet die gleiche Erscheinung statt.

Auch bei technischem Eisen besteht die gleiche Erscheinung; sie wurde nochmals an Stahldraht in $^1/_{10}$ norm. KCl-Lösung nachgeprüft. Das Ergebnis war, in guter Übereinstimmung mit früheren Versuchen von HEYN und BAUER[2]) an technischem Eisen, folgendes:

A. Unter Luft.

I. Klavierdraht frisch geschmirgelt, bis auf 1 mm mit Wachs abgedeckt in $^1/_{10}$ norm. KCl gegen 1 norm. Kalomelelektrode gemessen; Werte auf ε_h umgerechnet:

Beim Eintauchen	−0·215
Nach 1 Stunde	−0·243
Nach 18 Stunden	−0·310
Nach 24 Stunden	−0·310
Dasselbe, Anfangswert	−0·233
Nach 1 Stunde	−0·272
Nach 18 Stunden	−0·304

II. Wieder Klavierdraht, doch in Paraffinklotz in U-Form eingelassen, so dass nur die Spitze, nach oben gerichtet, in einer Länge von 2 mm in den Elektrolyten hineinragte:

Anfangswert	−0·155
Nach 15 Minuten	−0·184
Nach $^3/_4$ Stunden	−0·243
Nach 2 Stunden	−0·276
Nach 22 Stunden	−0·350
Nach 24 Stunden	−0·355
Nach 40 Stunden	−0·357
Nach 48 Stunden	−0·353

B. Unter Wasserstoff.

I. Klavierdraht wie vor:

Beim Eintauchen	−0·157
Nach 1 Stunde	−0·267
Nach 2 Stunden	−0·296
Nach 16 Stunden	−0·334
Nach 24 Stunden	−0·351

II. Klavierdraht wie vor, Spitze nach oben gerichtet:

Beim Eintauchen	−0·151
Nach $^1/_2$ Stunde	−0·233
Nach 1 Stunde	−0·275
Nach 14 Stunden	−0·325
Nach 24 Stunden	−0·345

[1]) F. FÖRSTER, Abh. Bunsen-Ges. Nr. 2, 10. [2]) E. HEYN und O. BAUER, Mitt. Materialpr. **26**, 53, 56. 1908.

Diese Versuche bestätigen, dass das Eisen sich während des Lösungsvorgangs verunedelt und einem gewissen unedleren Gleichgewichtswert zustrebt. Wurde der Draht bewegt, so trat, wie bekannt, unter Luft stärkere, unter Wasserstoff eine geringe Veredelung des Potentials ein. Während des beginnenden Rostens bedeckt sich die Oberfläche des Drahtes mit einer ganz dünnen viscosen Schicht von blaugrünem Ferrohydroxyd, welche durch Rühren des Elektrolyten oder Bewegen des Drahtes zwar nicht vollkommen, aber doch zum grössten Teile entfernt werden kann[1]).

Die vorstehenden Messungen, ebenso wie der zuletzt beschriebene Plattenversuch, zeigen, dass eine Erklärung für die Verunedelung des Potentials beim Rostvorgang unabhängig von dem Einfluss des Sauerstoffes gesucht werden muss, wenn auch nicht zu verkennen ist, dass dieser einen im ganzen veredelnden Einfluss ausübt. Jedenfalls ist für die Auffassung kein Raum, dass die anodische Polarisierung des unteren Teiles der Platte einer durch stärkere Belüftung hervorgebrachten Veredelung des oberen Plattenteiles ihre Entstehung verdankt; im Gegenteil ist der Vorgang ein umgekehrter: die Ausbildung eines Flächenelementes und damit auch die Ausbildung der kathodischen Zone unterhalb der Wasserlinie verdankt ihre Entstehung der Verunedelung aller derjenigen Teile der Platte, welche von den zweiwertigen Hydroxyden des Eisens überzogen werden. Die Entstehung der Flächenelemente ist also nicht die Folge einer differenzierten Sauerstoffbelüftung, sondern die Folge eines an Teilen der Platte vor sich gehenden autokatalytischen Vorgangs, der in ursächlichem Zusammenhang mit dem Auftreten der Korrosionsprodukte stehen muss; dieser beschleunigt dabei nicht nur das Inlösunggehen des Eisens, sondern beeinflusst auch gleichzeitig die Potentialgestaltung oder richtiger ausgedrückt, erzwingt ein stärkeres Inlösunggehen als Folge der Erhöhung des Potentials.

Folgt man, indem man sich an diese festgestellten Tatsachen hält, dem Gedankengang der Evansschen Theorie, so müsste dies zu der Auffassung führen, dass entweder die Berührung mit dem Elektrolyten die auf dem Eisen befindliche Oxydhaut auflöst, oder dass die entstehenden Korrosionsprodukte diese Fähigkeit besitzen. Da ersteres der Grundanschauung der Evansschen Theorie widerspricht, würde nur die letztere Erklärungsweise übrig bleiben. Ihr widerspricht jedoch

[1]) Die Elektroden wurden absichtlich möglichst klein (Punktelektroden) gewählt, um die Ausbildung von Flächenelementen zu vermeiden, die sonst auftreten.

wiederum die Tatsache, dass die Korrosionsprodukte, wie seit langem bekannt, nicht sauren, sondern basischen Charakter besitzen; dass die vorhandene Oxydhaut sich aber unter solchen Bedingungen lösen sollte, ist kaum zu erwarten.

Wie steht es nun aber mit der anderen Erklärungsweise im Sinne der FÖRSTERschen Anschauung? Nach ihr würde die Verunedelnng des Potentials dahingehend zu deuten sein, dass die Wasserstoffbeladung des Materials während des Korrosionsvorganges zunimmt, da eine solche eine Erhöhung der Geschwindigkeit zur Folge hat, mit der das Eisen seine Ionen aussendet[1]). Die Erhöhung der Wasserstoffbeladung des Eisens ist im Prinzip als Folge zweier Ursachen denkbar; entweder ist der Zutritt des Sauerstoffes erschwert oder die Diffusion des entladenen Wasserstoffes in die Lösung hinein ist behindert. Beide Ursachen können natürlich auch gleichzeitig wirken.

Da eine Verunedelung des Eisens und eine Erhöhung seiner Lösungsgeschwindigkeit, wie wir gesehen haben, auch in sauerstofffreiem Elektrolyten überall da auftritt, wo die abfliessenden Korrosionsprodukte es bedecken, so kann das Fehlen eines chemischen Depolarisators, etwa in dem Sinne, dass die Schicht der zweiwertigen Hydroxyde des Eisens den Zutritt des Sauerstoffes erschwert, nicht die Ursache des verstärkten Angriffes unter den abfliessenden zweiwertigen Hydroxyden sein, wenn auch natürlich die Potentiallage in ihrer Gesamtheit, wie schon hervorgehoben wurde, durch die Wechselwirkung des Sauerstoffes mit der Wasserstoffbeladung bestimmt wird.

Es bleibt also nur die Erklärung übrig, dass die viscose Schicht der Korrosionsprodukte mechanisch die Diffusion des entladenen Wasserstoffs vom Eisen in die Lösung behindert, den Druck des entladenen Wasserstoffs erhöht und das Eisen so zwingt, grössere Mengen an Wasserstoff aufzunehmen, als dies sonst der Fall wäre, d. h. wenn er unbehindert die Lösung diffundieren könnte.

Diese Erklärungsweise erfordert ein nochmaliges Eingehen auf den elektrochemischen Charakter von Eisenelektroden. Dass das Eisen Sauerstoff zu lösen vermag und im passiven Zustand sich wie eine dem Platin sehr ähnliche Gaselektrode verhält, wissen wir aus den Passivitätserscheinungen des Eisens. Aber es vermag auch umgekehrt Wasserstoff in erheblicher Menge zu lösen und zu verdichten. FÖRSTER macht diese Annahme in der Weise sehr wahrscheinlich, dass er einerseits auf die zu gleichen Potentialwerten tendierende zeitliche

[1]) F. FÖRSTER, Elektrochemie, S. 226. 1922.

Einstellung der Potentiale von mit atmosphärischer Luft in Berührung gewesenen und mit Wasserstoff beladenen Eisen[1]) und andererseits auf die Abhängigkeit des Eisenpotentials von der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration hinweist, solange dieses Gleichgewichtspotential nicht erreicht ist[2]). Die Technik kennt eine noch viel einfachere Beweisführung für die Fähigkeit des Eisens, Wasserstoff in sich zu verdichten, nämlich die Beizbrüchigkeit des Eisens, welche bei der Auflösung des Eisens in Säuren auftritt.

Das Eisen besitzt also tatsächlich die Fähigkeit nicht nur kathodisch entladenen, sondern auch den bei seiner Auflösung entstehenden Wasserstoff zum Teil in sich aufzunehmen. In der Tat ja hinsichtlich beider kein prinzipieller Unterschied, da ja auch der bei der freiwilligen Auflösung des Eisens abgeschiedene Wasserstoff elektrolytischer Natur ist. In der Literatur ist diese Tatsache, dass Eisen Wasserstoff in statu nascendi aufnimmt, im übrigen seit langem bekannt[3]).

Ob der Wasserstoff dabei in der Hauptsache — wenigstens beim technischen Eisen — an den Korngrenzen des Gefüges verdichtet oder von dem Kristallgitter aufgenommen wird, mag dabei vorerst dahingestellt bleiben.

Es erscheint somit in jeder Hinsicht gerechtfertigt, im Sinne der FÖRSTERschen Theorie eine Eisenelektrode als eine kombinierte Metall- und Wasserstoffelektrode aufzufassen, wobei beide Systeme sich zwangsläufig auf das gleiche Potential einstellen müssen. Dass diese zeitliche Einstellung so langsam verläuft, liegt dabei lediglich an der Trägheit, mit der sich das Eisen, indem es $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen aussendet, mit der Lösung seines Salzes elektromotorisch ins Gleichgewicht setzt. Zugleich hat die Verdichtung des Wasserstoffes die notwendige Folge, dass das Potential bis zur Erreichung des weiter oben erwähnten Gleichgewichtspotentials im unedlen Sinne steigt, wobei $H^{\cdot}$-Ionen unter entsprechend verstärktem Inlösunggehen des Eisens entladen und etwa vorhandene $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen zu $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen reduziert werden.

Es handelt sich nun darum, einen bündigen Beweis dafür zu bringen, dass das Eisen, während es in Lösung geht und sich mit zweiwertigen Hydroxyden überzieht, tatsächlich Wasserstoff aufnimmt. Als geeignetes Indiz hierfür schien die kathodische Über-

[1]) F. FÖRSTER, Abh. Bunsen-Ges. Nr. 2, loc. cit. [2]) F. FÖRSTER, Elektrochemie, S. 225. 1922. [3]) L. CAILLETET, C. r. **80**, 319. 1875. W. H. JOHNSON, Pr. Roy. Soc. **23**, 168. 1875.

spannung geeignet. Die Fragestellung war folgendermassen zu formulieren: Zeigt Eisen, auf dem sich unter Wasserstoff zweiwertige Hydroxyde des Eisens gebildet haben, selbst nach Entfernung dieser Schicht, eine geringere kathodische Überspannung als Eisen mit frischer Oberfläche, d. h. unmittelbar nach Eintauchen in denselben Elektrolyten? Zeigt ferner Eisen, an dem kathodisch Wasserstoff entwickelt worden ist, ebenfalls eine im gleichen Sinne veränderte d. h. verringerte Überspannung?

Ist dies der Fall, so scheint der Beweis erbracht, dass das Eisen während des Inlösunggehens Wasserstoff aufnimmt. Der Beweis, dass es sich dabei um einen rein physikalischen Vorgang handelt, wird weiter unten angeschlossen werden.

Als Prüfung der Grösse der kathodischen Überspannung kommen zwei Merkmale in Betracht:

a) Die Stromspannungskurve muss zu edleren Werten verschoben liegen, d. h. sich steiler aufrichten, obgleich sie, wie man vorher gesehen hat, bei unedleren Ruhepotentialen beginnt, und

b) die Entwicklung sichtbaren Wasserstoffes muss früher, d. h. bei edleren Potentialen bereits einsetzen.

Die Versuche wurden in einem *U*-Rohr ausgeführt, das mit $^1/_{10}$ norm. *KCl*-Lösung gefüllt wurde. Die *KCl*-Lösung war vorher zur Entfernung von Sauerstoff ausgekocht worden; durch beide Schenkel, die durch ein nach oben gewölbtes Verbindungsrohr (zwecks Vermeidung von Übertritt von Sauerstoff von dem Anodenschenkel zum Kathodenschenkel) verbunden waren, konnte getrennt Wasserstoff hindurchgeleitet werden. Als Anode wurde eine platinierte Platinelektrode von 5 cm^2 wirksamer Fläche, als Kathode ein Stahldraht von 1 mm Stärke benutzt, der 1 mm tief in den Elektrolyten eintauchte und vorher abgeschmirgelt und mit Alkohol abgerieben wurde.

Es wurden Stromspannungskurven, sämtlich unter Wasserstoff, aufgenommen:

1. von einem frischen Stahldraht unmittelbar nach Einführung in den Elektrolyten (drei verschiedene Aufnahmen),

2. von einem Stahldraht, der 4 Stunden lang unter lebhafter Wasserstoffentwicklung kathodisch polarisiert worden war (zwei Aufnahmen),

3. von einem Stahldraht, der vorher 24 Stunden lang in dem Elektrolyten, 1 mm eintauchend, stromlos eingetaucht gewesen war (zwei verschiedene Aufnahmen),

4. von einem der Drähte zu 2 nach Abwischen der Schicht von

zweiwertigen Hydroxyden, die sich auf demselben gebildet hatten (eine Aufnahme),

5. von dem Draht zu 3 nach Einfüllung von frischem Elektrolyten, was dadurch bewerkstelligt wurde, dass der gebrauchte Elektrolyt durch mit Hähnen versehenen Abflussöffnungen am unteren Ende beider Schenkel abgelassen und frischer Elektrolyt unter Wasserstoff nachgesaugt wurde.

Die Resultate der Versuche sind ohne weiteres aus der Fig. 9 zu entnehmen. Der Draht, auf dem sich nach einer Zeit von 24 Stunden, während deren er stromlos in den Elektrolyten tauchte, zweiwertige Hydroxyde gebildet haben, zeigte eine um ungefähr 0·2 Volt geringere Überspannung als frischer Stahldraht; nach Abwischen der Hydroxydschicht, wobei der Draht kurze Zeit mit der Luft in Berührung kam, blieb die geringere Überspannung trotzdem erhalten, nahm jedoch bei höheren Stromdichten etwas zu. Die gleiche geringe Überspannung blieb auch nach Füllung des U-Rohres mit frischem Elektrolyten erhalten, so dass der Effekt nicht etwa durch die Anreicherung von Eisenionen hervorgerufen sein kann. Das erste Erscheinen sichtbaren Wasserstoffes trat bei den angegriffenen Stahldrähten dementsprechend ebenfalls um ungefähr 0·2 Volt früher auf.

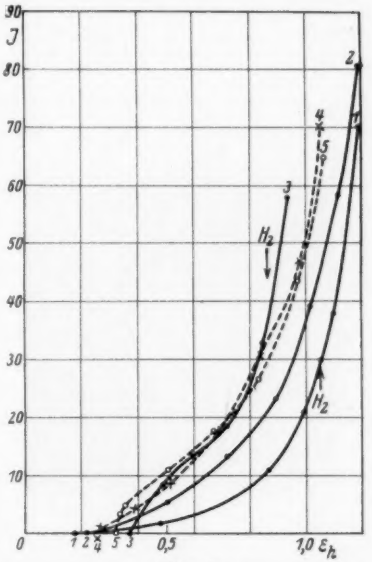


Fig. 9.

Der 24 Stunden lang unter lebhafter Wasserstoffentwicklung kathodisch polarisierte Draht zeigte ebenfalls eine Verringerung der Überspannung, wenn auch nicht in dem gleichen Masse, wie die Drähte, bei welchen das Eisen bereits einem Angriff unterlegen ist; die Überspannung war bei ihnen nur um ungefähr 0·2 bis 0·15 Volt geringer als bei den frischen Drähten und zeigte ebenfalls mit wachsender Stromstärke eine geringe Zunahme.

Die einzelnen Parallelaufnahmen wichen nur um etwa $^1/_{100}$ Volt untereinander ab, so dass die Resultate als frei von Zufälligkeiten angesehen werden können.

Es wurde noch ein weiterer Versuch angeschlossen. Ein frischer Eisendraht wurde unter Aufnahme einer Stromspannungskurve bis zur lebhaften Wasserstoffentwicklung kathodisch polarisiert, 4 Minuten lang bei dieser Stromdichte belassen, dann ausgeschaltet und eine neue Stromspannungskurve aufgenommen. Wie aus Fig. 10 zu ersehen ist, zeigt die zweite Stromspannungskurve bereits eine um ungefähr 0·05 Volt geringere Überspannung als die erstere, ein deutlicher Beweis für den Einfluss der Wasserstoffbeladung des Eisens.

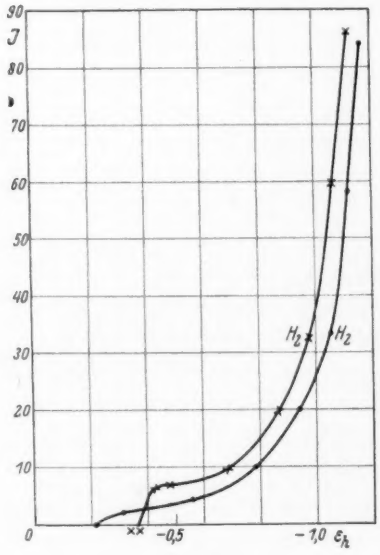


Fig. 10.

Aus diesen Versuchen geht unzweifelhaft hervor, dass das Eisen, während es angegriffen wird, Wasserstoff aufnimmt. Die Verschiebung des Ruhepotentials zu unedleren Werten, die sich in der gleichen Richtung wie die Potentiale des mit Wasserstoff beladenen Eisens decken, ist demnach durch eine Wasserstoffaufnahme während des Inlösunggehens zu erklären. Diese Wasserstoffaufnahme gibt auch zugleich die Erklärung für den „katalytischen" Effekt der zweiwertigen Eisenhydroxyde.

Es war nun noch nachzuweisen, dass dieser Effekt auf rein physikalische Ursachen, d. h. auf eine Behinderung der Diffusion des entladenen Wasserstoffs, zurückzuführen ist.

Wenn dem so ist, so muss unter Bedingungen, bei denen die Bedeckung des Eisens durch einen indifferenten Stoff statt des Eisenhydroxyds erfolgt und unter denen das zweiwertige Hydroxyd gelöst wird, also keine Deckschicht auf dem Eisen entstehen kann, ebenfalls ein verstärkter Angriff auf der Eisenoberfläche nachzuweisen sein. Diese Bedingungen wurden in der Weise realisiert, dass eine Platte von Elektrolyteisen, die auf Hochglanz poliert war, mit einem Fleck von ganz fein zerriebenen, vorher mit Schwefelsäure gewaschenen, Glaspulver bedeckt und dann unter Wasserstoff der Einwirkung einer $^1/_{10}$ norm. Schwefelsäure während eines Tages ausgesetzt wurde. Wie aus der Fig. 11 zu ersehen ist, wurde die Stelle, auf der das Glaspulver

lag, stärker als die übrigen Teile der Platte angeätzt: die Wabenstruktur des Elektrolyteisens tritt unter dem Glaspulver viel stärker hervor als dort, wo das Eisen unbedeckt gewesen war.

Der bekannte Effekt, dass Eisen an den Berührungsstellen mit Glas stärker korrodiert, ist also nicht in der Weise zu erklären, wie EVANS es annimmt, dass der Sauerstoff dort erschwerten Zutritt hat, sondern in der Weise, dass das Eisen dort mehr Wasserstoff beim Inlösunggehen aufnehmen kann als im freien Elektrolyten.

Fig. 11.

Der Tropfenversuch.

Was nun den zweiten Fundamentalbeweis von EVANS für die Richtigkeit seiner Theorie, den Tropfenversuch, anbelangt, so war

Fig. 12.

es von E. MAASS und E. LIEBREICH bereits in mehreren Veröffentlichungen[1]) zum mindesten wahrscheinlich gemacht worden, dass der zentrale Ätzfleck, den man unter Tropfen von korrodierenden Elektrolyten antrifft (Fig. 12), durch Strömungserscheinungen zu erklären ist; die an den einzelnen Lokalelementen des Gefüges entstehenden Korrosionsprodukte des Eisens werden durch eine innerhalb des Tropfens von diesen Autoren nachgewiesene Strömung zum Zentrum der benetzten Fläche hingeführt und bewirken dort einen stärkeren Angriff des Eisens. Es handelt sich also bei dem Tropfenversuch um eine Erscheinung, die in ähnlicher Weise wie der Plattenversuch

[1]) E. MAASS und E. LIEBREICH, Korrosion u. Metallschutz **6**, 49, 103, 172. 1930.

ihre Aufklärung findet. Die Evanssche Theorie versagt bei ihm ebenso wie bei dem Plattenversuch.

Noch nicht geklärt war indes die Ursache der in dem Tropfen auftretenden Strömung; es war vermutet worden, dass sie auf die Verdunstung des Elektrolyten an der Tropfenoberfläche zurückzuführen sei. Herr Dr. Cassel hatte die Liebenswürdigkeit darauf aufmerksam zu machen, dass, wenn dem so sei, die Erscheinung des zentralen Ätzfleckes in einem mit Wasserdampf gesättigten Raume ausbleiben müsse. Die Ausführung eines solchen Versuches unter einer mit Wasserdampf gesättigten Glocke sowohl mit *KCl*-Lösung, als auch mit verdünnter Schwefelsäure ($^1/_{10}$ norm.), ergab in der Tat, dass die Bildung des Ätzfleckes in diesem Falle nicht auftritt. Dieser Versuch beweist, in Ergänzung der von Maass und Liebreich bereits erbrachten Untersuchungen, dass die Ausbildung des Ätzfleckes lediglich einer Strömungserscheinung zu verdanken ist und nicht, wie Evans dies annimmt, durch stärkere Belüftung der Randzone des Tropfens entsteht.

Es erscheint unangebracht, diese Arbeit zu beschliessen, ohne sich gleichzeitig darüber klar geworden zu sein, welche Bedeutung für den Korrosionsvorgang die dünnen Oxydhäute auf dem Eisen spielen, deren Existenz durch die Arbeiten von Freundlich, Patscheke und Zocher in so bemerkenswerter Weise nachgewiesen worden ist.

Es sei hierbei vorerst hervorgehoben, dass der Nachweis dieser Häute für Bedingungen erfolgt ist, die durch einen Überschuss an Luft bzw. Sauerstoff im Vergleich zur Feuchtigkeit zu charakterisieren sind. Wenn, wie Evans annimmt, diese Häute in ihrem Wesen mit den Passivitätshäuten identisch sind, so ist es in höchstem Grade unwahrscheinlich, dass sie auch unter Bedingungen bestehen bleiben, die durch einen Überschuss an Feuchtigkeit im Vergleich zur Menge an Luft oder Sauerstoff gekennzeichnet sind. Denn bekanntlich gehört Wasser, insbesondere kohlensäurehaltiges Wasser, zu denjenigen Agentien, die die Passivität sofort zerstören[1]). Die von Wetzlar und von Evans gemachte Annahme, dass diese Häutchen in gewöhnlichem Wasser nicht nur beständig sind, sondern sich sogar bilden, hat somit sehr wenig für sich; es ist vielmehr anzunehmen, dass sie in Medien, die nicht zugleich Oxydationsmittel sind, keine

[1]) H. M. Noad, Phil. Mag. (3) **10**, 276. 1837. W. R. Dunstan und J. R. Hill. J. chem. Soc. London **99**, 1856. 1911.

Existenzfähigkeit mehr besitzen. Die Beobachtungen, die MAASS und LIEBREICH anlässlich ihrer Tropfenversuche zur Widerlegung der EVANSschen Theorie gemacht haben, lassen auch deutlich erkennen, dass jedenfalls das Einsetzen von Lokalelementen des Gefüges in keiner Weise durch das Vorhandensein der angenommenen Haut in neutralen Lösungen hintangehalten wird.

Die Häute, wenn sie in wässerigen Salzlösungen also tatsächlich noch vorhanden sein sollten, spielen demnach für die Entwicklung des Korrosionsvorganges unter diesen Angriffsbedingungen keine ausschlaggebende Rolle mehr.

Stellt man sich auf den Standpunkt, dass die hypothetische Haut an den Stellen von Fremdeinschlüssen im Material, also den Stellen, an denen die Lokalelemente im Gefüge auftreten, Poren besitzt und naturgemäss besitzen muss, dass sie aber trotzdem an denjenigen Teilen der Oberfläche, die mit reinen Mischkristallen oder reinem Ferrit besetzt sind, nach wie vor bestehen, so bleibt, wie weiter oben schon ausgeführt wurde, die Frage unbeantwortet, warum sie durch die von den Stellen der Gefügeelemente ausgehenden Korrosionsprodukte zerstört werden; denn die starke Anätzung des Eisens unter ihnen lässt es keinesfalls zu, das Weiterbestehen der Haut auch noch dort anzunehmen, wo die Korrosionsprodukte hinströmen. Wenn man sich auch letzten Endes denken könnte, dass die Haut dort, wo die zweiwertigen Hydroxyde hinfliessen, reduziert und damit zerstört wird, so wäre damit zwar eine Verunedelung des Eisens an sich erklärt; nicht erklärt bliebe aber, warum die Verunedelung des Eisens zeitlich fortschreitet und warum das Eisen dabei Wasserstoff aufnimmt. Der Einfluss, den etwa gelöster Sauerstoff auf die Gesamtpotentiallage dabei ausübt, lässt sich jedenfalls auch ohne die Annahme einer Haut erklären, indem man mit FÖRSTER annimmt, dass das jeweilige Potential des Eisens durch „einen stationären Zustand bedingt ist, in welchem die Wechselwirkung des Eisens mit den $H^{\cdot}$-Ionen der Lösung die Wasserstoffbeladung zu steigern, die oxydierende Tätigkeit des gelösten Luftsauerstoffes sie aber wieder zu vermindern strebt“[1]).

Die Annahme einer ursprünglich bestehenden Haut ist also für die Entwicklung des Korrosionsvorganges von gar keiner Bedeutung, da sie die Verunedelung des Materials an denjenigen Stellen, die von

[1]) F. FÖRSTER, Elektrochemie, S. 226. 1922.

den Korrosionsprodukten betroffen werden, in keiner Weise hemmt oder auch nur beeinflusst. Ob dabei die nicht von den Korrosionsprodukten betroffenen Stellen eine Schutzhaut, in, je nach der Belüftung, mehr oder weniger dichter Beschaffenheit besitzen, ist offenbar höchst nebensächlich, da die Verunedelung derjenigen Teile, die mit den Korrosionsprodukten in Berührung kommen, dem ganzen Korrosionsvorgang so sehr das Gepräge aufdrückt, dass Verschiedenheiten in der Dichte der gedachten Oxydhaut dagegen von nur ganz untergeordneter Bedeutung sein müssen. Wohl aber scheinen die Vorgänge bei völliger Vermeidung jeglicher Konvektion, wie sie im allgemeinen das Schwerefeld oder Strömungen mit sich bringen, so zu laufen, dass diejenigen Teile, die nicht von vornherein oder so schnell mit den sich ausbreitenden Korrosionsprodukten in Berührung kommen, als Folge der Verunedelung der zuerst betroffenen, also von vornherein unhomogeneren Teile, einer kathodischen Polarisierung gleich zu Beginn des Prozesses unterliegen und damit vor der Wirksamkeit der eigenen Lokalelemente mehr oder weniger lange geschützt bleiben.

Zusammenfassung.

1. Die von Evans zur Stütze seiner Korrosionstheorie beschriebenen Erscheinungen treten auch in einer Wasserstoffatmosphäre auf. Während Evans zur Erklärung des Auftretens von Flächenelementen die differenzierte Veredelung des Eisens durch den von aussen her herandiffundierenden Sauerstoff annimmt, muss zur Deutung der Wasserstoffversuche die verunedelnde Wirkung der zweiwertigen Korrosionsprodukte herangezogen werden.

2. Die Wirkung der Korrosionsprodukte findet dadurch eine Erklärung, dass der entladene Wasserstoff in seiner Diffusion durch die das Eisen bedeckende Hydroxydschicht behindert und dadurch der Druck, unter dem der Wasserstoff entladen wird, erhöht wird.

3. Im Einklang hiermit wird gezeigt, dass mit feinem Glaspulver bedecktes Eisen ebenfalls stärker von verdünnter ($^1/_{10}$ norm.) Schwefelsäure (unter Wasserstoff) angegriffen wird, als die Umgebung.

4. Mit dieser Anschauung steht ferner im Einklang, dass die kathodische Überspannung bei korrosierenden Eisenoberflächen geringer ist als an frischen.

Berlin, Chem.-Techn. Reichsanstalt, Abt. f. Metallchemie u. Metallschutz.

Untersuchungen über den Einfluss intensiver Trocknung auf die Einstellung des inneren Gleichgewichts. II.

Von

A. Smits, E. L. Swart, P. Bruin und W. M. Mazee.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 4. 31.)

Es wird eine sichere Methode zum Gasfreimachen von Flüssigkeiten beschrieben. Darauf wird die Methode angegeben, nach welcher seit einem Jahre der Einfluss der intensiven Trocknung auf die inneren Umsetzungen in Flüssigkeiten studiert wird. Schliesslich werden einige allgemeine Betrachtungen bezüglich der Komplexität sogenannter einfacher Stoffe gegeben und gezeigt, dass in den letzten Jahren verschiedene Forscher der Physik zu dem Schluss geführt worden sind, dass die obengenannten Stoffe in Wirklichkeit komplex sind, welche Auffassung die Grundannahme der von SMITS 1910 aufgestellten Theorie der Allotropie bildet.

1. Methode zum Gasfreimachen von Flüssigkeiten.

Wie in der vorigen Abhandlung angekündigt, wollen wir jetzt unsere Methode zum Gasfreimachen von Flüssigkeiten beschreiben. Der Apparat, welcher dabei angewandt wurde, ist, wie wir schon bemerkten[1]), eine Modifikation des Apparats, den SMITS für TERWEN 1913 zur Prüfung des von ihm bereiteten Cyans anfertigen liess[2]).

Dieser modifizierte Apparat, in Fig. 1 wiedergegeben, ist eine Kombination von einem Quecksilberdifferentialmanometer mit einem Quecksilberindicator und auch mit einer Destillationsvorrichtung, denn der Apparat enthält zwei oder mehr Kondensationsröhren mit Kapillaren, welche abgeschmolzen werden können. Wir wollen anfangen mit der Beschreibung einiger Experimente mit einem Apparat nach Fig. 1, aber ohne die Gefässe *D* und *E*. Denken wir uns nun, dass das Rohr *C* mit Hexan gefüllt ist, welches wir gasfrei machen wollen und zu gleicher Zeit auf seine Reinheit zu prüfen beabsichtigen.

Das Füllrohr ist danach abgeschmolzen und das Rohr *C* in ein DEWAR-Gefäss mit flüssiger Luft getaucht. Die Hähne der Rohre *p* und *q* sind noch geöffnet und das Quecksilber steht also in den Rohren *A* und *F* gleich hoch. Wenn wir nun den Apparat durch *p*

[1]) Z. physikal. Ch. (A) 153, 255. 1931. [2]) Diss., Amsterdam 1913. Z. physikal. Ch. 91, 469. 1916.

und q gleichzeitig evakuieren, so bleibt der Stand der Quecksilberoberflächen ungeändert. Während dieses Evakuierens wird der feste Stoff in C wiederholt durch vorsichtiges Erwärmen geschmolzen und dann wieder durch Abkühlung in flüssiger Luft zum Erstarren gebracht. Dann öffnet man ein wenig die Hähne des Rohres p, so dass das Quecksilber bis G hinaufgepresst wird, während die Gefässe B und C noch miteinander kommunizieren. Jetzt entfernt man das DEWAR-Gefäss mit flüssiger Luft von C und kühlt B in schmelzendem Eis, während C bis auf Zimmertemperatur erwärmt wird, so dass ein Teil der Flüssigkeit von C nach B destilliert. Während die Destillation noch stattfindet, presst man das Quecksilber in das Differentialmanometer M und darauf stellt man die Gefässe B und C in ein Bad von z. B. 0°. Das Manometer M wird dann die Dampfdruckdifferenz des Restes und des Destillats angeben. Um den Apparat als Dampfdruckindicator zu benutzen, wird das Rohr q mit unserer Druckreguliervorrichtung, welche auch ein Quecksilbermanometer enthält, verbunden. Hat man nun den Druck so eingestellt, dass die Quecksilberoberfläche in N ebenso hoch steht wie eine der zwei Quecksilberoberflächen in M, so kann man an dem Manometer der Druckregulierungsvorrichtung den absoluten Wert des Dampfdruckes ablesen.

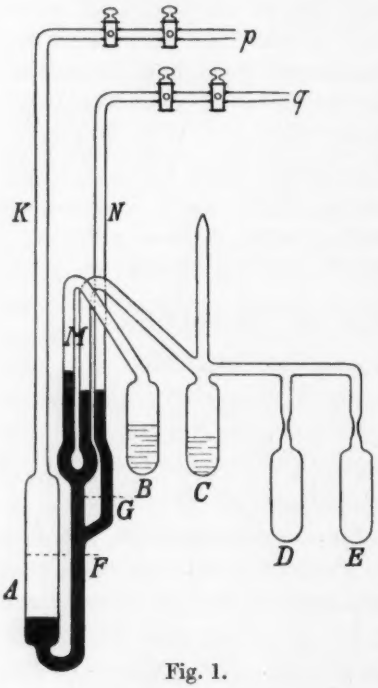


Fig. 1.

Mittels dieser Methode lässt sich ein Stoff in sehr scharfer Weise auf seine Reinheit prüfen, denn wenn ein reiner Stoff sich unär verhält, soll diese fraktionierte Destillation einen Rest und ein Destillat von vollkommen gleichem Dampfdruck liefern.

Wenn diese Methode auf Hexan angewandt wurde, beobachteten wir, ungeachtet dieser Stoff in C während des Evakuierens wiederholt zur Erstarrung und Verflüssigung gebracht worden war, ein ganz unerwartetes Verhalten.

Nachdem die Hälfte der Flüssigkeit von *C* nach *D* destilliert war, fanden wir, dass der Dampfdruck des Destillats bei 0° etwa 5 mm *Hg* höher war als derjenige des Restes. Dass dieser Effekt nicht einer Verunreinigung, sondern Spuren Gas (Luft) zuzuschreiben war, welche bei der gewöhnlichen Methode zur Luftfreimachung nicht entfernt waren, liess sich leicht beweisen. Wenn wir nämlich das Quecksilber im Manometer *M* sinken und während nur 1 Minute *B* und *C* miteinander kommunizieren liessen, und dann das Quecksilber wieder in *M* hinaufpressten, so war die Dampfdruckdifferenz vollkommen verschwunden. Wenn aber danach die Temperatur des Bades von 0° bis zu 15° erhöht worden war, konnte wieder eine Dampfdruckdifferenz, deren Zeichen und Grösse von dem relativen Volumen von *B* und *C* und von den Mengen Flüssigkeit in diesem Gefäss abhängig war, konstatiert werden. Ein Beispiel: In einem Falle, wobei die Volumina der zwei Teile, welche die Gefässe *B* und *C* enthielten, gleich waren, wurde nach Abdestillation von einem Drittel der Flüssigkeit bei 0° der Dampfdruck des Destillats wieder ungefähr 5 mm *Hg* höher als der des Restes gefunden. Es wurde 1 Minute die Kommunikation hergestellt und dann wieder unterbrochen. Die Dampfdruckdifferenz war vollkommen verschwunden. Nachdem das Bad auf 15° erhitzt war, zeigte das Destillat einen Dampfdruck, welcher jetzt 7 mm *Hg* niedriger als derjenige des Restes war.

Diese Erscheinung zeigt aufs deutlichste, dass der Effekt durch eine Spur Gas verursacht ist. In dem Rest, dessen Menge zweimal so gross war wie diejenige des Destillats, war bei 0° noch so viel Gas gelöst, dass bei 15° das Zeichen der Druckdifferenz umkehren konnte.

Um nun die Flüssigkeit vollkommen von Gas befreien zu können, wurden an dem Apparat noch zwei Gefässe *D* und *E* angeschmolzen. Man muss sich vorstellen, dass die Flüssigkeit zum grössten Teil in *B* ist, und nur einige Tropfen sich in *C* und *D* befinden. Nachdem man nun die Quecksilberoberfläche in dem Indicator bis *G* hatte sinken lassen, wurde *E* in Eis gekühlt und *B* vorsichtig mit der Hand erwärmt. Während der letzten Periode der Destillation wurden auch *C* und *D* erwärmt, um mit dem Dampf diese Gefässe auszuspülen. Als nun zwei Drittel der Flüssigkeit aus *B* abdestilliert war, wurden *gleichzeitig* das Gefäss *B* in ein Bad von festem CO_2 und Alkohol, und das Gefäss *E* in ein Bad von flüssiger Luft eingeführt. Bei der Temperatur des ersten Bades (– 80°) ist der Dampfdruck des flüssigen Hexans

praktisch Null. Während dieser Manipulation war es natürlich notwendig, den Druck in N und K zu ändern, damit die Quecksilberoberfläche ungefähr bei G blieb. Das Gefäss E wurde nun rasch abgeschmolzen und der Rest in B auf die oben beschriebene Weise auf seine Reinheit geprüft. Meistens stellte sich heraus, dass das Hexan jetzt vollkommen rein und gasfrei war. Wenn dies noch nicht der Fall war, konnte dieselbe Manipulation nochmals mit dem Gefäss D wiederholt werden.

Es muss hier darauf hingewiesen werden, dass man für jede andere Flüssigkeit die Temperaturen natürlich anders wählen muss. Handelt es sich z. B. um Benzol, so kühlt man E während der Destillation in einem Bade von $-80°$ und B in einem Bade von $0°$. Nach Beendigung der Destillation taucht man in diesem Falle beide Gefässe B und E in ein Bad mit flüssiger Luft. Das Ziel ist, eine sehr langsame, gleichmässige Verdampfung zu unterhalten und dafür Sorge zu tragen, dass bis auf den letzten Moment der Dampfstrom sich von B nach E bewegt, damit das mitgeführte Gas keine Gelegenheit hat, nach B zurück zu diffundieren.

Es ist sehr merkwürdig, dass die besten Resultate erhalten werden mit einer langsamen Destillation. Eine rasche Verdampfung führt nicht zum Ziel.

Unsere Versuche haben also gezeigt, dass die gebräuchliche Methode zur Gasfreimachung von Flüssigkeiten, wobei man wiederholt die Flüssigkeit im Hochvakuum erstarren und den festen Stoff wieder schmelzen lässt, absolut ungenügend ist, um die Flüssigkeit wirklich gasfrei zu machen. Man denkt, dass, wenn die Flüssigkeit schliesslich in flüssiger Luft abgekühlt ist und die elektrischen Entladungen von einer Spannung, welche mit einer Funkenlänge von 1 cm in der Luft korrespondiert, nicht mehr hindurchgehen, das Gas völlig entfernt ist, doch das ist leider gar nicht der Fall, denn wenn die Flüssigkeit sich in einem Apparat, wie oben beschrieben, befindet, und man sie auf die hier angegebene Weise prüft, so findet man immer, dass die Flüssigkeit noch sehr merkbare Mengen Gas enthält.

2. Neue Methode zum Studium des Einflusses intensiver Trocknung auf die Einstellung des inneren Gleichgewichts in Flüssigkeiten.

Unsere neuen Untersuchungen über den Einfluss intensiver Trocknung auf die Einstellung des inneren Gleichgewichts mittels Dampfdruckmessungen wurden nun auf folgende Weise ausgeführt.

Erstens wurde die Flüssigkeit im Apparat Fig. 2 auf die oben beschriebene Weise gasfrei gemacht, wobei die Gefässe A' und B' wie die Gefässe C und B in Fig. 1 fungierten. L' war mit der Hochvakuumpumpe verbunden und nach dem Evakuieren wurde P' abgeschmolzen. Wenn der Prozess der Gasfreimachung beendet war, wurde auch C' abgeschmolzen, und es war ein Vorratsgefäss mit der gasfreien Flüssigkeit erhalten worden.

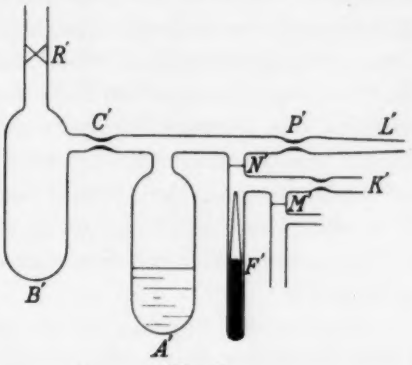


Fig. 2.

Fig. 3 zeigt unseren neuen Dampfdruckapparat, der unter anderem ein feingeschliffenes Glasventil mit Eisendrahtfüllung enthält. Wenn der Apparat auf die bekannte Weise sorgfältig gereinigt und im Sauerstoffstrom ausgeglüht war, wurde er im Hochvakuum auf eventuelles

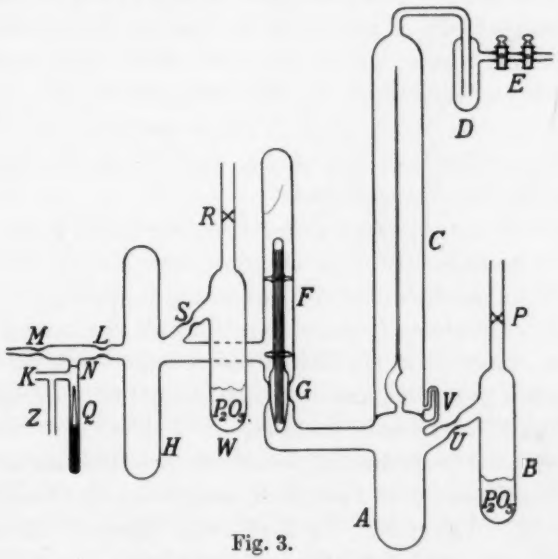


Fig. 3.

Lecken geprüft, nachdem M abgeschmolzen war. War der Apparat vollkommen dicht befunden, so wurden die Rohre R und P an die P_2O_5-Destillationsröhre angeschmolzen und im Sauerstoffstrom reines

P_2O_5 hineindestilliert. Dann wurde bei R und P abgeschmolzen und der Apparat bei E mit der Hochvakuumpumpe verbunden, während D in flüssiger Luft eingetaucht war um eventuelle Fettdämpfe zu kondensieren. Während der Evakuierung wurde das Ventil mittels eines Elektromagneten hinaufgezogen, damit beide Teile des Apparats miteinander kommunizierten. Wenn ein Hochvakuum erreicht war, wurde das Phosphorpentoxyd von B nach A und von W nach H „destilliert", während das Gefäss D fortwährend in flüssiger Luft getaucht blieb. Darauf wurden die Rohre U und S abgeschmolzen und die Brücke V durchgeschmolzen. Der Apparat konnte dann horizontal gelegt werden, in welcher Lage der Elektromagnet nicht mehr erforderlich war, um die Kommunikation zwischen den zwei Teilen des Apparats aufrecht zu erhalten.

Um nun den Apparat mit der gasfreien Flüssigkeit zu beschicken, wurde das Rohr F' von Fig. 2 und Q von Fig. 3 mit einem elektromagnetischen Brecher versehen, wonach man das Rohr K' von dem Vorratsgefäss und das Rohr K des Apparats (Fig. 3) zusammenschmolz. Darauf verband man Z mit der Hochvakuumpumpe, indem das Zwischenstück mit den zwei elektromagnetischen Brechern stark geglüht und die Flüssigkeit in A' natürlich in flüssiger Luft gekühlt wurde. Nach einiger Zeit wurde dann Z abgeschmolzen, die Diaphragmen N und N' durchgeschlagen und ein Teil der gasfreien Flüssigkeit in H destilliert. Dann wurde K' und L abgeschmolzen und der Dampfdruckdestillierungsapparat war fertig, indem das Vorratsgefäss für eine nächste Füllung dienen konnte.

In Fig. 4 ist ein Apparat angegeben, der schon vom Anfang an einfacher zusammengestellt war. Die einfachere Konstruktion war hier möglich, weil wir auch einmal mit ein wenig verflüssigtem Phosphorpentoxyd, also mit einem Gemisch von Phosphorpentoxyd und Phosphorsäure, trocknen wollten. Diese Masse wurde durch die Luft in die Gefässe A und H gebracht, was natürlich einen Teil des ursprünglichen Apparats (Fig. 3) überflüssig machte.

Es sei nun die Untersuchungsmethode beschrieben an der Hand der Fig. 4, wobei man sich vorstellen muss, dass die Kapillare L abgeschmolzen ist. Wie gesagt, ist F ein sehr feingeschliffenes elektromagnetisches Glasventil, das sehr gut abschliesst, d. h. bei einem gut gelungenen Ventil nahm eine ursprüngliche Druckdifferenz von 3 bis 4 cm in 25 Minuten nur 0·1 bis 0·2 mm ab. Der Versuch wurde nun auf folgende Weise ausgeführt.

Während das Ventil mittels eines Elektromagneten hochgehoben war, wurde A in ein Bad von schmelzendem Eis gestellt, um alle Flüssigkeit in A zu kondensieren. Auf bekannte Weise wird durch Einstellung der Nadelpunkte des Glasfederindicators auf den Nullstand der Dampfdruck der Flüssigkeit in A bei 0° bestimmt. Darauf wurde H in ein Eisbad und A in ein Bad von 40° eingetaucht, wobei ein Teil der Flüssigkeit von A nach H destillierte. Wenn nun z. B. die Hälfte abdestilliert war, wurde das Ventil gesenkt und auch A in das Eisbad gestellt. Darauf wurde sofort mit der Dampfdruck-

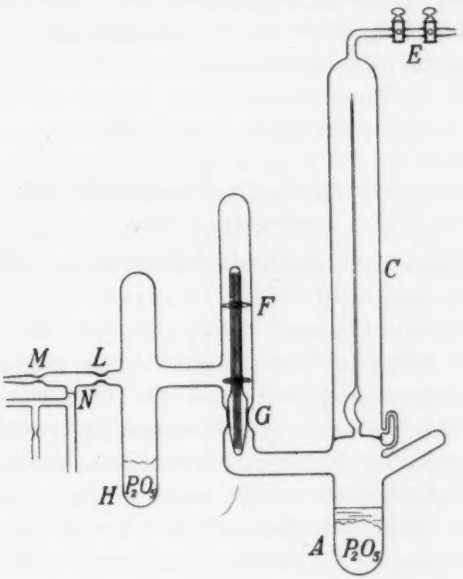


Fig. 4.

messung nach verschiedenen Zeitintervallen angefangen, um den Verlauf mit der Zeit kennen zu lernen. So wurde also der Rest nach einer partiellen Abdestillation untersucht. Um auch das Destillat zu untersuchen, musste der Versuch in der Weise wiederholt werden, dass alle Flüssigkeit mit offenem Ventil erst nach H destilliert wurde. Nach Messung des Dampfdrucks der Flüssigkeit bei 0° wurde dann ein Teil nach A destilliert, indem A in ein Eisbad und H in ein Bad von 40° hineingetaucht wurde. Dann wurde das Ventil gesenkt, und indem auch H in ein Eisbad gestellt wurde, bestimmte man den Dampfdruckverlauf des Destillats in A bei 0°.

Als diese Versuche sofort nach der Füllung gemacht wurden, hat sich als Resultat ergeben, dass sowohl der Dampfdruck des Restes als der des Destillats innerhalb zwei Minuten vollkommen mit dem gemessenen Dampfdruck vor der Destillation übereinstimmte, welches bewies, dass die Flüssigkeit tatsächlich vollkommen rein und gasfrei war, und dass der Stoff sich vollkommen unär verhielt. Wir bekamen dieses Resultat bei Benzol, Hexan und Brom, und nach 11 Monaten intensiver Trocknung hat sich dieses Resultat noch nicht geändert. Es ist aber möglich, dass dieses Resultat sich „nach längerer intensiver Trocknung ändert", und darum können wir bis jetzt nur sagen, dass, nachdem eine neue Untersuchungsmethode angewandt und die Flüssigkeiten in der Tat gasfrei gemacht worden sind, die untersuchten Flüssigkeiten sich nach 11 Monaten intensiver Trocknung bei den Destillationsversuchen noch vollkommen unär verhielten.

3. Betrachtungen bezüglich der Komplexität der sogenannten einfachen Stoffe.

An der komplexen Natur der Stoffe, welche wir untersuchen, kann kaum gezweifelt werden, und wenn also nach fortgesetzter intensiver Trocknung das Resultat negativ bleibt, so würde man daraus schliessen müssen, dass die intensive Trocknung hier entweder die inneren Umsetzungen nicht verzögert, oder dass die Differenzen zwischen den Dampfdrucken der von den verschiedenen Molekülarten gebildeten Pseudokomponenten bei der angewandten Versuchsmethode unmessbar klein sind. Das letzte ist aber nicht sehr wahrscheinlich, so dass es am nächsten liegt zu schliessen, dass intensive Trocknung entweder überhaupt keine Verzögerung der inneren Umsetzung bewirkt, oder dass der mittels P_2O_5 erhaltene Trocknungsgrad noch nicht gross genug ist, um eine Verzögerung der inneren Umsetzungen zu erreichen. Eine Entscheidung ist hier noch nicht möglich. Besonders das, was im hiesigen Laboratorium bei den Selbsttrocknern gefunden ist, mahnt zu grosser Vorsicht. Selbsttrockner sind stark hygroskopische Stoffe, welche die geringsten Flüssigkeitsspuren so fest binden, dass bei einer vorsichtigen Destillation im Hochvakuum ein Destillat von hohem Trocknungsgrad erhalten wird, weil alle Feuchtigkeit in dem Rest zurückbleibt.

Das Studium der Selbsttrockner SO_3[1]) und P_2O_5[2]) hat nun ergeben, dass die inneren Umsetzungen bei diesen Stoffen langsam statt-

[1]) J. chem. Soc. London **1924**, 2554. **1926**, 1108, 1608. Z. physikal. Ch. (A) **152**, 432. 1931. [2]) Z. physikal. Ch. (A) **149**, 337. 1930.

finden, so dass ihre Komplexität deutlich zutage tritt, und bei SO_3 wurde das noch deutlicher durch Trocknung mittels P_2O_5. Suchend nach Stoffen, welche nach demselben Prinzip als Selbsttrockner betrachtet werden können, beschloss SMITS die Salze $AlCl_3$, $AlBr_3$ und $FeCl_3$ zur Hand zu nehmen, und in der Tat konnten SMITS und MEYERING schon bei $AlCl_3$ konstatieren, dass das sehr trockene Sublimat bei Destillationsversuchen sich wie eine Mischkristallphase verhält[1]). Es ist also wohl sehr merkwürdig, dass schon bei drei Selbsttrocknern die Komplexität so deutlich gezeigt werden konnte. Nun ist hier zu bemerken, dass es schon bei dem Studium des SO_3 aufgefallen ist, dass die Komplexität in der festen Phase viel stärker zutage tritt als in der flüssigen Phase, und es ist also recht gut möglich, dass es im allgemeinen viel schwieriger ist, die Komplexität der flüssigen Phase als die der festen Phase eines sogenannten einfachen Stoffes durch Destillations- und Dampfdruckversuche zu beweisen.

Jedenfalls bekommt man den Eindruck, dass, wenn es gelingen würde, andere Stoffe mittels P_2O_5 in einen Zustand von demselben Trocknungsgrad wie P_2O_5 selbst überzuführen, viele dieser Stoffe sich wenigstens in dem festen Zustand deutlich komplex verhalten würden.

Manchmal wird aber die Einstellung des inneren Gleichgewichts bei relativ niedrigen Temperaturen ohne chemische Trocknung schon langsam genug sein, um die Komplexität zu zeigen. Das ist selbst bei dem Wasserstoff gelungen. Bei von gewöhnlicher Temperatur bis zu $-190°$ abgekühltem Wasserstoff wurde von EUCKEN und HILLER[2]) durch Messung der spezifischen Wärme als Funktion der Zeit gefunden, dass der Zustand des Wasserstoffs sich mit der Zeit änderte, was auf eine innere Umsetzung in der Richtung eines inneren Gleichgewichts hinwies. Dank der Arbeiten von HEISENBERG[3]), HUND[4]) und DENNISON[5]) kennen wir sogar den Unterschied zwischen den zwei verschiedenen Molekülarten des Wasserstoffs, und wir wissen, dass wir hier von einer sehr feinen Isomerie sprechen können. SMITS betrachtete das System Wasserstoff im Lichte der Theorie der Allotropie[6]).

Ohne Zweifel ist die Bestimmung der spezifischen Wärme eine sehr empfindliche Methode, um eine innere Umsetzung in einer Phase, welche noch nicht im inneren Gleichgewicht ist, festzustellen. Es

[1]) Die Veröffentlichung der Resultate wird nächstens stattfinden. [2]) EUCKEN und HILLER, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 142. 1929. [3]) HEISENBERG, Z. Physik **41**, 239. 1927. [4]) HUND, Z. Physik **42**, 93. 1927. [5]) DENNISON, Pr. Roy. Soc. (A) **115**, 483. 1927. [6]) Physikal. Z. **30**, 1. 1929. **31**, 172, 178. 1930.

leuchtet jedoch ein, dass jedes Studium einer physikalischen Eigenschaft, welche stark genug von der inneren Zusammensetzung abhängig ist, hier gute Dienste leisten kann.

Aber auch in dem Falle, wo der sogenannte einfache Stoff bis zu den tiefsten Temperaturen so rasch zum inneren Gleichgewicht kommt, dass sich nur innere Gleichgewichtszustände studieren lassen, gibt es glücklicherweise Methoden, um etwas über die Komplexität zu erfahren. Das Studium der Feinstruktur der Rotationsbanden kann zu dieser Kenntnis führen, wie das tatsächlich bei Wasserstoff[1]), Stickstoff[2]), Jod[3]) und Äthylen[4]) schon geschehen ist.

Dann hat man in dem Studium des Raman-Effekts eine einfachere Methode für denselben Zweck, und so hat man denn auch schon auf diese Weise bei NH_3[5]) und SO_3[6]) die Komplexität feststellen können.

Schliesslich besitzt man in der genauen Bestimmung der spezifischen Wärme bei verschiedenen Temperaturen ein schönes Mittel, um etwas über die inneren Umsetzungen kennen zu lernen. So zeigte Simon[7]), dass die Anomalie in der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme bei einer Reihe einatomiger regulär kristallisierender Substanzen bei niedrigen Temperaturen auf die Existenz von zwei energetisch wenig verschiedenen Atomzuständen, als Atomarten in verschiedenen Quantenzuständen hinweist, und es stellte sich heraus, dass bei diesen Körpern der Übergang der Atome von dem einen in den anderen Quantenzustand ohne Einfluss auf die umliegenden Atome blieb.

Später wurde von Simon[8]) und Simon, Simson und Ruhemann[9]) eine zweite Art Anomalie der spezifischen Wärme bei den Ammoniumhaloiden gefunden, welche sich unter der Annahme deuten liess, dass die Grösse der Energiedifferenz zwischen den Quantenzuständen der zwei Molekülarten eine Funktion der Konzentration der schon in höherem Quantenzustand befindlichen Moleküle ist, und zwar in dem

[1]) T. Hori, Z. Physik 44, 834. 1927. J. H. Mac Lannan und J. H. Mac Leod, Nature 123, 160. 1929. [2]) R. S. Mulliken, Physic. Rev. 29, 637. 1927. R. Rasetti, Nature 124, 792. 1929. [3]) R. W. Wood und T. W. Loomis, Nature 121, 283. 1928. [4]) K. Herzfeld und R. Mecke, Z. Physik 64, 151. 1930. W. H. Childs und R. Mecke, Z. Physik 64, 162. 1930. R. Mecke, Z. Physik 64, 173. 1930. [5]) P. Daure, Trans. Farad. Soc. 25, 825. 1929. [6]) S. Bhagavantam, Indian J. Physics 5, 49. 1930. [7]) Simon, Ber. Berl. Akad. 1926, 477. [8]) Simon, Ann. Physik 68, 241. 1922. Ber. Berl. Akad. 33, 477. 1926. [9]) Simon, Simson und Ruhemann, Z. physikal. Ch. 129, 339. 1927.

Sinne, dass ein in höherem Quantenzustand befindliches Molekül den Nachbarmolekülen den Übergang ihrerseits erleichtert, d. h. dass eine gegenseitige Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Molekülarten bestehen muss. Die genaue Bestimmung der spezifischen Wärme, welche bei den Ammoniumsalzen solche interessante Resultate lieferte, hat, wie bekannt, auch in anderen Fällen ähnliche Ergebnisse geliefert.

So fanden EUCKEN und KARWAT[1]) und später GIAUQUE und WIEBE[2]) bei *HBr* und *HJ* einen sehr ähnlichen Verlauf der spezifischen Wärme mit der Temperatur.

GIAUQUE und WIEBE sagen im Zusammenhang mit diesen Resultaten folgendes: „The results suggest the following possibility: the transition starts as a changing thermal equilibrium between energy states of the hydrogen iodide molecules, both in the same crystal lattice, but when a sufficient concentration of the higher energy states has been reached, the system becomes unstable and changes to a new crystalline form." — Später erhielt CLUSIUS[3]) bei Methan Resultate, welche sich den hier besprochenen Fällen vollkommen anschliessen.

Interessant sind auch die Betrachtungen, welche anlässlich des anomalen Verlaufs der spezifischen Wärme mit der Temperatur von PAULING[4]) angestellt worden sind. Er fasst sie zusammen mit folgenden Worten: „Gradual transitions covering a range of temperatures and often unaccompanied by a change in crystal structure, reported for CH_4, HCl, the Ammoniumhaloides, and other substances are interpreted as changes from the state in which most of the molecules are oscillating to that in which most of them are rotating."

Nach PAULING kann die hier besprochene Anomalie kontinuierlich verlaufen oder auch einen Umwandlungspunkt einschliessen. SIMON denkt, dass bei den Ammoniumhaloiden von einem Umwandlungspunkt keine Rede ist, aber nach der Meinung von SMITS[5]) ist dies noch nicht genügend experimentell geprüft. Dass hier keine Kristallstrukturänderung gefunden worden ist, schliesst die Existenz eines Umwandlungspunktes sicherlich nicht aus. Dies ist aber für die wichtige Erscheinung der Komplexität von sehr untergeordneter Bedeutung.

Im Zusammenhang mit den oben zitierten Ausführungen wollen wir hier darauf hinweisen, dass die Komplexität eines sogenannten

[1]) EUCKEN und KARWAT, Z. physikal. Ch. **112**, 467. 1924. [2]) GIAUQUE und WIEBE, J. am. chem. Soc. **50**, 2193. 1928. **51**, 1441. 1929. [3]) CLUSIUS, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 41. 1929. [4]) PAULING, Physic. Rev. **36**, 430. 1930. [5]) SMITS, Physikal. Z. **31**, 376. 1930.

einfachen Stoffes nach der Theorie der Allotropie darin besteht, dass in jeder Phase dieses Stoffes verschiedene Molekülarten vorkommen, welche die Pseudokomponenten dieses Stoffes bilden. Nur wenn das innere Gleichgewicht (das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Molekülarten desselben Stoffes) bei den Experimenten immer eingestellt ist, verhält sich der Stoff unär.

Was die Unterschiede zwischen den verschiedenen Molekülarten anbelangt, sei daran erinnert, dass die Theorie alle möglichen Unterschiede von den gröberen, wie bei den Polymeren, bis zu den feinsten, d. h. bis zu den feinsten Isomerieverschiedenheiten, umfasst[1]). Das schönste Beispiel einer Komplexität, verursacht durch Molekülarten feinster Unterschiede, wurde bei dem Wasserstoff gefunden.

Um Missverständnissen vorzubeugen, sei hier ausdrücklich darauf hingewiesen, dass also im Sinne obengenannter Theorie die Molekülarten, welche die verschiedenen Pseudokomponenten bilden, die Molekülarten sind, welche Konfigurationsverschiedenheiten (und vielleicht oft sehr feine) aufweisen, so dass sie unabhängig von den verschiedenen Bewegungsenergien einen Unterschied zeigen.

Ein Unterschied, wie er von PAULING angenommen wurde, ist also im Sinne obengenannter Theorie als eine Komplexität aufzufassen, wenn die Verschiedenheit in dem Bewegungszustand mit einem Konfigurationswechsel verbunden ist[2]).

Zusammenfassung.

Es wurde eine sichere Methode zum Gasfreimachen von Flüssigkeiten beschrieben. Danach wurde die Methode angegeben, mit welcher in dem letzten Jahr von den Verfassern der Einfluss der intensiven Trocknung auf die innere Umsetzung in Flüssigkeiten durch Dampfdruckmessungen, nach partieller Destillation, studiert worden ist. Nach 11 Monaten intensiver Trocknung verhalten die Flüssigkeiten sich aber noch vollkommen unär. Schliesslich werden einige allgemeine Betrachtungen bezüglich der Komplexität der sogenannten einfachen Stoffe gegeben. Es wurde die Aufmerksamkeit gerichtet auf die Resultate mit den Selbsttrocknern, welche zeigen, dass diese Stoffe sich deutlich komplex verhalten, besonders die festen Phasen dieser Stoffe.

---

[1]) Siehe: Die Theorie der Allotropie, S. 2. Akad. Amsterdam Versl. **32**, 349. 1923. Physikal. Z. **30**, 1. 1929. **31**, 172, 178. 1930. [2]) Soeben erschien eine kurze Mitteilung von F. C. KRACEK und E. POSNJAK (J. Am. chem. Soc. **53**, 1183. 1931) über eine graduelle Transformation in kristallisiertem Natriumnitrat.

und es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass es im allgemeinen viel leichter ist, durch Destillations- und Dampfdruckversuche die Komplexität der festen Phase als die der flüssigen Phase zu beweisen.

Manchmal wird die Einstellung des inneren Gleichgewichts bei relativ niedriger Temperatur ohne chemische Trocknung schon langsam genug sein, um die Komplexität zu zeigen, und das Studium der spezifischen Wärme wird dann gute Dienste leisten können (Wasserstoff). Aber auch für den Fall, dass der sogenannte einfache Stoff sich bis zu den tiefsten Temperaturen so rasch ins innere Gleichgewicht setzt, dass sich nur innere Gleichgewichtszustände studieren lassen, gibt es Methoden, um etwas über die Komplexität zu erfahren. Es sind die Studien der Feinstruktur der Rotationsbanden und des RAMAN-Effekts, welche zu dieser Kenntnis führen können.

SIMON und seine Mitarbeiter zeigten zuerst, dass die Anomalien in der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme verschiedener fester Stoffe auf die Existenz verschiedener Molekülarten hinweisen, und GIAUQUE und WIEBE kamen zu demselben Schluss.

Schliesslich wurde gezeigt, dass ein Unterschied, wie von PAULING angenommen, im Sinne der Theorie der Allotropie als eine Komplexität aufzufassen ist, wenn die Verschiedenheit in dem Bewegungszustand mit einem Konfigurationswechsel verbunden ist.

Amsterdam, Laborat. f. allgem. u. anorg. Chemie der Universität.
März 1931.

Bücherschau.

A Monograph of Viscometry by GUY BARR, B. A., D. Sc., Senior Assistant, National Physical Laboratory, Teddington. XIV + 318 Seiten mit 54 Figuren. Oxford University Press, London: Humphrey Milford. Preis 30 s.

Die Tatsache, dass in dem kurzen Zeitraum von wenigen Jahren drei Bücher in englischer Sprache über Viscosität und Viscosimetrie erschienen sind, beweist, welche Bedeutung man in England und Amerika diesem Gebiet beilegt. Im Gegensatz zu BINGHAM und HATSCHEK, die in ihre Darstellung auch die Ergebnisse der Zähigkeitsmessungen und ihre theoretische Deutung einbezogen, beschränkt sich BARR auf die Messtechnik. Dadurch ist er in die Lage gesetzt, nicht nur alle wichtigen Typen von Viscosimetern ausführlich zu beschreiben, sondern auch aus dem reichen Schatz seiner experimentellen Erfahrung eine Fülle wichtiger Ratschläge beizusteuern, die dem Buch einen besonderen Wert geben.

Einen grossen Teil des Buches nehmen naturgemäss die Kapillarviscosimeter für Flüssigkeiten und Gase ein, die immer noch die wichtigste Gruppe von Zähigkeitsmessern bilden. Dann werden die Gesetze der in einem zähen Medium fallenden Kugel und ihre Verwendung für Zähigkeitsmessungen besprochen. Der nächste Abschnitt ist den Torsions- und Rotationsviscosimetern gewidmet. Kurz werden die Methoden zur Bestimmung der Zähigkeit fester Körper gestreift, dann wird ein Überblick über die Viscosimetrie der Kolloide gegeben, den man allerdings in Anbetracht der immer wachsenden Bedeutung dieses Gebiets etwas ausführlicher wünschen könnte.

Zum Schluss werden die technischen Viscosimeter nochmals eigens behandelt, wobei man dem Verfasser dafür Dank aussprechen muss, dass er einmal die amtlichen Bestimmungen der verschiedenen Länder übersichtlich zusammengestellt hat. Die im Anhang mitgeteilten Zähigkeiten von Eichflüssigkeiten sind für Wasser der Bearbeitung von DORSEY in den International Critical Tables entnommen, die von der weit verbreiteten Tabelle des Bureau of Standards abweicht; leider gibt aber auch BARR nicht an, warum DORSEY, der dieselben Werte aus der Literatur benutzt wie BINGHAM und JACKSON im Bureau of Standards, andere Werte als diese erhält.

Besonders hervorzuheben ist der klare Aufbau des Buches und die leicht verständliche Darstellung, die auf mathematischem Gebiet vom Leser so gut wie nichts voraussetzt. Das Buch ist ein ausgezeichnetes Hilfsmittel für das Laboratorium, wird aber auch für den Betriebsmann wertvoll sein durch die ausführliche Behandlung der besonders in der Ölindustrie eingeführten technischen Viscosimeter. *Erk.*

Thermodynamic Relations in multi-component Systems by R. W. GORANSON. Carnegie Institution of Washington, Publication No. 408, 1930. XVII + 329 Seiten. Pappbd. $ 6.—, in Leinwandbd. $ 7.—.

Das vorliegende höchst empfehlenswerte Werk über die Theorie der Mehrstoffsysteme will vor allen Dingen die von W. GIBBS in seinen berühmten Abhandlungen von 1878 gegebenen mathematischen Ableitungen der Grundgleichungen der Phasenlehre und der Gleichgewichtsbetrachtungen in modernem Sinne erklären. Er betont mit Recht, dass das Studium jener Originalabhandlungen heute ganz besonders

mühevoll dadurch sich gestaltet, weil die Formelsprache von GIBBS eine ganz andersartige ist, als sie heute im theoretisch-physikalischen und physikalisch-chemischen Forschungsleben üblich ist. Für die scharfe Herausarbeitung der zweckmässigsten Nomenklatur zur Bezeichnung der Zustandsgrössen und der wichtigsten physikalischen Konstanten wird man GORANSON besonders Dank wissen. Im ersten Teil der Schrift werden die grundlegenden Definitionen der Gleichgewichtslehre in der herkömmlichen Weise erklärt. Die Darstellung geht dann streng systematisch zu den homogenen Ein- und Mehrstoffsystemen über, wobei besonders die Anwendung des ersten und zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik eingehend formelmässig abgeleitet wird. Die grundlegenden GIBBSschen Formeln (12, 97) finden auf diese Weise ihre eingehende und leicht verständliche Definition, wie auch die Funktionen ζ, χ und ψ.

Die folgenden Kapitel behandeln alsdann die Wirkungen von stress und strain, auch auf Ein- und Mehrstoffsysteme (isotherme Zustandsänderungen und verallgemeinertes HOOKEsches Gesetz), und zwar sowohl für isotrope wie anisotrope Systeme. Die besonders schwierige Behandlung der Ungleichgewichte und irreversiblen Prozesse bildet dann den Gegenstand des Schlusskapitels des ersten Teiles. Im zweiten Teil des Werkes gibt alsdann GORANSON eine ausserordentlich übersichtliche Zusammenstellung sämtlicher Zustandsgleichungen unter systematischer Variation der Konstanzbedingungen der einzelnen die Systeme bestimmenden Zustandsvariablen. Die ersten und zweiten Ableitungen sind in zwei grossen Hauptgruppen behandelt. Mit wirklich bewundernswerter Sorgfalt ist das riesige Material gesichtet, so dass das Buch als Nachschlagewerk auf diesem so wichtigen Gebiet der Thermodynamik höchst wertvolle Dienste tun wird. *W. Eitel.*

Elementare Einführung in die physikalische Statistik, insbesondere in die Theorie des metallischen Zustands. Von Dr. KARL K. DARROW. Aus dem Englischen übersetzt von Dr. S. RABINOWITSCH, mit einem Vorwort von Prof. Dr. M. BORN. VI + 118 Seiten mit 5 Figuren im Text. S. Hirzel, Leipzig 1931. Preis kart. M. 6.—.

Der Titel dieses Buches ist nicht sehr glücklich gewählt, denn man erwartet nach ihm eine Einführung in die allgemeinen Methoden der Statistik. Statt dessen findet man einige interessante Beispiele aus der Statistik, insbesondere die BOSE- und FERMI-Statistik mit ihren Anwendungen, die aber so dargestellt werden, dass vom Leser keine Vorkenntnisse über die ältere Statistik verlangt werden. Bei dem herrschenden Mangel an physikalischer Literatur über Statistik wird ein Buch, das wie das vorliegende leicht lesbar geschrieben ist und viele interessante Fragen erörtert, grossen Nutzen bringen.

Aber dass ein Buch gut ist, heisst noch nicht, dass es nicht noch besser hätte sein können; es enthält eine ganze Reihe von Stellen, die teils methodisch, teils sachlich sehr verbesserungsbedürftig wären. So ist z. B. nach Ansicht des Referenten der Standpunkt, dass man die Annahme der Diskretheit der möglichen Energiewerte auch durch eine Vorschrift über die Einteilung des Phasenraumes ersetzen kann, sehr formal. Es ist ferner unrichtig, dass die klassische und die BOSE-Statistik sich darin unterscheiden, dass die Zahl der Teilchen in der einen noch variabel, in der anderen aber ausrechenbar sei. Und wenn man sagt, dass die Tatsache, dass

sich bei einem materiellen Gas nur das Maximum der Entropie bei konstanter Teilchenzahl, bei Lichtquanten dagegen das absolute Maximum der Entropie ergibt, „auf einer tiefen Verschiedenheit zwischen Materie und Strahlung beruht" (S. 41), so sollte man auch sagen, welche Verschiedenheit das ist (nämlich, dass für die Zahl der materiellen Teilchen ein Erhaltungssatz besteht, für die Zahl der Lichtquanten aber nicht). Bei vielen Problemen, deren theoretische Behandlung durch die neue Mechanik längst eindeutig geworden ist, gewinnt man hier den Eindruck, als ob sie noch eine Willkür enthalten, wie z. B. bei der Frage der Korpuskel- oder Wellenbeschreibung der Elektronenbewegung in Metallen. Die Anzahl dieser Beispiele liesse sich vermehren.

Die Übersetzung ist sehr fliessend und die Erweiterung der deutschen Ausgabe gegenüber der englischen eine wesentliche Bereicherung. *R. Peierls.*

Kolloidwissenschaft, Elektrotechnik und heterogene Katalyse, von Wo. Ostwald, Leipzig. Sonderausgabe aus den kolloidchemischen Beiheften. Herausgegeben von Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig. 113 Seiten. Mit 63 Abbildungen und zahlreichen Tabellen. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1930. Preis geh. RM. 5.—.

Das vorliegenden Heftchen ist die erweiterte Ausgabe zweier Vorträge, die der Verfasser einerseits in Siemensstadt, andererseits im Leunawerk gehalten hat. Die ersten Seiten bringen, beschwert von allzu reichlicher Systematik und einigen vielleicht nicht ganz glücklichen sprachlichen Neubildungen, eine gedrängte Einführung in die Lehre von den dispersen Systemen, aus der auch der Fachmann manche Anregung schöpfen kann, wenn sich auch gegen mehr als einen Punkt der Darstellung starke Bedenken geltend machen. An Hand von Beispielen wird weiterhin namentlich auf die viel zu wenig beachtete Abhängigkeit zahlreicher physikalisch-chemischer Eigenschaften von der Teilchengrösse hingewiesen, sowie auf die Bedeutung der kolloidchemischen Betrachtungsweise für viele technische Probleme. Besondere Abschnitte befassen sich mit den Isolierstoffen, der Entladung von Elektroden, Gleichrichtern, Photozellen und schliesslich der heterogenen Katalyse, alles vom Standpunkt der „Dispersoidik" aus. Dabei ist es dem Verfasser gelungen, nicht nur eine Fülle von (dem Physikochemiker ferner liegendem) Material in kurzen Zügen zu geben, sondern auch auf zahlreiche Beziehungen hinzuweisen, die der Spezialist nur allzu leicht übersieht. Dass eine derartige Schrift Vollständigkeit nicht einmal anstreben kann, ist klar und gereicht ihr auch nicht zum Vorwurf; auch die Einwände, die man gegen Einzelheiten erheben muss, wiegen nicht allzu schwer gegen die reiche Anregung, die man empfängt. — Es ist zu hoffen, dass das Büchlein einen weiten Leserkreis, namentlich auch unter den technischen interessierten Fachgenossen, findet. *Karl Söllner.*

VII. Verhandlungsbericht der Kolloid-Gesellschaft, Organische Chemie und Kolloidchemie, Sonderheft der Kolloidzeitschrift, Band 53, Heft 1. Hauptvorträge, gehalten auf der VIII. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft in Frankfurt a./M. vom 9.—11. Juni 1930. Herausgegeben von Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig. 124 Seiten. Mit 65 Abbildungen und 1 Tafel. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1930. Preis geh. RM. 8.—.

Das Heft bringt neben einer Reihe von kleineren Vorträgen wesentlich die folgenden Arbeiten: Kurt H. Meyer, Räumliche Vorstellungen über den Bau der

Kohlenstoffverbindungen und ihre Verwendung in der Chemie der Hochpolymeren (mit 14 Abb.); H. Staudinger, Über hochpolymere Verbindungen; H. Mark, Über das Verhalten der Hochpolymeren in Lösung; R. O. Herzog, Zur Deformation hochmolekularer Verbindungen; Wolfgang Pauli, Konstitution und elektrochemisches Verhalten der Proteine; Kurt Hees, Über alte und neue Auffassungen der Cellulosekonstitution und ihre experimentellen Grundlagen; R. Pummerer, Zur Konstitution des Kautschuks; S. P. L. Sörensen, Die Konstitution der löslichen Proteinstoffe als reversibel dissoziable Komponentensysteme.

Die enge Verknüpfung, die sich besonders in den letzten Jahren zwischen organischer Chemie und Kolloidchemie herausgebildet haben, finden einen neuen und sichtbaren Ausdruck in dem vorliegenden Heft. Wenn diese Verbindung zweier Wissenschaftszweige in ihren Anfangsstadien auch nicht ganz reibungslos verläuft, hinter verschiedenen Terminologien steht hier meist auch ein sachlicher Gegensatz, so muss es doch als fraglos gelten, dass hier eine höchst bedeutungsvolle Forschungsrichtung sich mächtig entfaltet. Die grösstenteils recht übersichtlichen, zusammenfassenden Vorträge erlauben es auch dem Fernerstehenden, sich rasch zu orientieren. Es ist zu hoffen, dass von dieser Möglichkeit recht vielfach Gebrauch gemacht wird.

Karl Söllner.

Die Schlämmanalyse, von Dr. Hermann Gessner, Zürich. Kolloidforschung in Einzeldarstellungen. Bd. 10. 244 Seiten mit 102 Figuren im Text und 1 Tafel. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1931. Preis M. 16.50, geb. M. 18.—.

Die Dispersoidanalyse grobdisperser, also mikroskopisch auflösbarer Systeme ist durch den fast ausschliesslich polydispersen Charakter der praktisch vorkommenden Systeme gekennzeichnet. Es müssen also die Anteile der einzelnen Fraktionen bestimmt werden. Die Grundlage dafür liefert die Stokessche Formel, die auf das Genaueste in ihren Bedingungen und Korrekturen diskutiert wird. Dazu wird das mathematische Rüstzeug zur Auswertung und vielseitigen Darstellung der gefundenen Kurven gegeben, wobei die polydispersen Systeme stets ausführlich behandelt werden.

Den Hauptumfang macht die Darstellung der verschiedenen Methoden aus, die im einzelnen auch mathematisch peinlich durchgearbeitet sind. Das Kapitel über „Die Praxis der Schlämmanalyse" zeigt den versierten Praktiker. Bemerkenswert sind noch die massstabgerechten Nebeneinanderdarstellungen der Schlämm- und Sedimentierapparate in ihren verschiedenen Modifikationen. Die Schlämmanalyse wird dabei stets als Teilgebiet der allgemeinen Dispersoidlehre behandelt. Besonderes Augenmerk wurde den Fragen der Dispersitätsänderungen geschenkt, wobei der Einfluss der Koagulation eingehend an Hand der Koagulationsuntersuchungen des Züricher Agrikulturchemischen Laboratoriums herausgearbeitet wird. Bei einer kritischen Untersuchung von Sedimentiervorgängen bzw. Schlämmanalysen darf der Einfluss von Koagulationsvorgängen nicht übersehen werden.

Es ist das Buch eines Fachmannes, der sehr viele Methoden aus der Praxis des Laboratoriums selbst kennt (was man nicht von allen literarischen Erzeugnissen sagen kann), der alle Methoden kritisch und ungewöhnlich objektiv vergleicht und eine saubere Theorie dazu liefert: also ein hervorragend praktisch brauchbares Buch. Die Ausstattung ist ausgezeichnet.

A. Kuhn.

Photobiologie. Grundlagen — Ergebnisse — Ausblicke. Von L. PINCUSSEN. X + 534 Seiten. G. Thieme, Leipzig 1930. Preis brosch. M. 36.—, geb. M. 39.—.

Das immer reger werdende Interesse an photobiologischen Problemen und Fragestellungen — im weitesten Sinne — und die immer grösser werdende Zahl von Einzelarbeiten auf den hierher gehörigen Gebieten der biologischen Forschung machten eine zusammenfassende Darstellung der bisherigen Ergebnisse zu einer Notwendigkeit. Das PINCUSSENsche Buch versucht eine solche Zusammenstellung und wird nicht nur als Nachschlagebuch — zur Informierung über bislang gewonnene Resultate — von Nutzen sein, sondern bietet dem Leser auch reiche Anregung.

Im ersten, 210 Seiten umfassenden Hauptteil werden die physikalischen und chemischen Grundlagen der Strahlung und ihre Gesetze, Farbe und Absorptionsspektra, die lichtelektrischen Erscheinungen, besonders eingehend aber die chemischen Lichtwirkungen, sowie Energetik und Kinetik der Lichtwirkung erörtert. Ein Kapitel über die natürlichen und künstlichen Lichtquellen und eines über die Lichtmessung führen in diese praktisch und methodisch wichtigen Gebiete ein. Zur ersten Orientierung für den mit der Photochemie noch nicht vertrauten Biologen dürfte diese keinerlei mathematische Kenntnisse erfordernde Einführung durchaus brauchbar sein, vor allem auch, um von ihr aus zu der Originalliteratur vorzudringen.

Im zweiten Hauptteil werden dann die bisherigen Ergebnisse der photobiologischen Forschung referiert. Es werden zunächst die Aufnahme des Lichtes durch die Lebewesen und die Regulationsmechanismen dieser Aufnahme ausführlich beschrieben und dann die wichtigen Fragen nach dem Einfluss des Lichtes auf das Wachstum der Pflanzen und Tiere und auf die Mikroorganismen behandelt. Weiter wird der Zusammenhang zwischen Licht und Stoffwechsel im Tier- und Pflanzenkörper, ferner die Wirkung des Lichtes auf die einzelnen Organsysteme in einer Reihe von Kapiteln dargelegt. Den Abschluss bilden ein kurzer Abschnitt über Erkrankungen durch Belichtung und eingehende Darstellungen des Phototropismus und der Phototaxis bei Pflanzen und Tieren. Wie ersichtlich, hat PINCUSSEN ein umfangreiches Material zusammengetragen; es wäre nur vielleicht noch zu wünschen, dass die vom Organismus erzeugte Strahlung (wie die im „Rückblick" nur kurz erwähnte GURWITSCH-Strahlung) eine ausführlichere Darstellung erführe, gegebenenfalls in einem eigenen Kapitel.

Die Brauchbarkeit des gut ausgestatteten Buches würde durch genauere Durcharbeitung des Registers und Beigabe eines Autorenregisters noch wesentlich erhöht werden. *H. Burian.*

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.